

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

Katedra ochrany životního prostředí v průmyslu

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vlastnosti uhlíku z HTC procesu

Carbon features from the HTC process

Vypracovala: Bc. Aneta Smýkalová

Vedoucí diplomové práce: Dr. Ing. Stanislav Bartusek

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Aneta Smýkalová**
Studijní program: N3909 Procesní inženýrství
Studijní obor: 2805T019 Chemické a environmentální inženýrství
Téma: **Vlastnosti uhlíku z HTC procesu**
Carbon features from the HTC process
Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Teoretický úvod, vznik a vlastnosti uhlíku, uhlík v přírodě, uhlík syntetický, základní využití uhlíku a uhlíkatých materiálů
2. Rešerše literatury spojená s rozkladem biomateriálů v podmínkách HTC, biochar a jeho oblastí použití
3. Provedení HTC experimentů s vybraným biomateriálem, příprava grafenu v laboratorních podmínkách, vyhodnocení výstupů. Popis vlastností získaného uhlíku s využitím metod instrumentální a obrazové analýzy
4. Vyhodnocení získaných výsledků a doporučení pro oblast možného použití

Seznam doporučené odborné literatury:

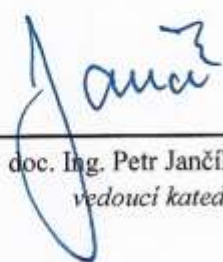
1. Titirici, Maria-Magdalena. *Sustainable carbon materials from hydrothermal processes*. Chichester, West Sussex, United Kingdom: Wiley, 2013. ISBN 978-1-119-97539-7
2. Brunner, Gerd. *Supercritical Fluid Science and Technology*, Volume 5, Hydrothermal and Supercritical Water Processes. Elsevier. Editor: Erdogan Kiran. 666 p. ISBN: 978-0-444-59413-6. ISSN: 2212-0505
3. WEISS, Zdeněk, Gražyna SIMHA-MARTYNKOVÁ a Ondřej ŠUSTAL. *Nanostruktura uhlíkatých materiálů*. Ostrava: Repronis, 2005. ISBN 80-7329-083-9.
4. Krane, Nils. *Preparation of graphene*. Selected Topics in Physics: Physics of the Nanoscale. Berlin: Freie Univ., 2011. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/f6cf/89b0574f133423b7bfbda1e8a907fa46f6dd.pdf>
5. Časopis Odpady, odpadové fórum

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Dr.Ing. Stanislav Bartusek**

Datum zadání: 30.11.2017

Datum odevzdání: 30.04.2018



doc. Ing. Petr Jančík, Ph.D.
vedoucí katedry



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 6. Obsah DP |
| 2. Originál zadání DP | 7. Textová část DP |
| 3. Zásady pro vypracování DP | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřisežné prohlášení | 9. Přílohy |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP. („Zásady pro vypracování diplomové práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřisežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnícké nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující **doporučené** úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 8) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahore: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení DP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2017/2018.

Ostrava 13. 11. 2017


Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- беру на ве́домі, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на ве́домі, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě ...30.4.2018...

...Aneta Smýkalová...
podpis (jméno a příjmení studenta)

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na charakterizaci uhlíku vznikajícího procesem hydrotermální karbonizace (HTC). Sledované typy uhlíků byly připraveny primárně z vybraných organických odpadů. Experimentálně vyrobené uhlíky byly následně podrobeny systému zkoušek v podobě chemických a instrumentálních analýz s cílem stanovení jejich vlastností s ohledem na další možné použití. Návazně byla zkoumána jejich struktura s využitím skenovacího elektronového mikroskopu za účelem možného ověření vzniku speciálních struktur.

Předložená práce zahrnuje obecné informace o uhlíku a dává přehled o jeho formách a modifikacích. Dále jsou zde uvedeny informace o samotném procesu hydrotermální karbonizace, vzniku uhlíku z uvedeného procesu, jeho specifických formách, možných přípravách a aplikacích. Pozornost byla také věnovaná laboratorní přípravě grafenu vybranými metodami.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hydrotermální karbonizace, hydrotermální uhlík, HTC uhlík, hydrotermální biouhlík, grafen, příprava grafenu.

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on the characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization (HTC). Different types of hydrochars were prepared from selected organic wastes and subjected to various analyses in order to determine their properties and possible future use. The structure of hydrochars was further examined using a scanning electron microscope to verify presence of special structures.

The submitted document contains general information about carbon, and provides an overview of its forms and modifications. Additionally, information about the hydrothermal carbonization process is presented as well as a description of hydrochar production, its specific forms, and possible applications. The preparation of graphene under laboratory conditions is also described.

KEYWORDS

Hydrothermal carbonization, hydrochar, HTC char, hydrothermal biochar, graphene, preparation of graphene.

OBSAH

1	ÚVOD	11
2	UHLÍK.....	13
2.1	FORMY A MODIFIKACE UHLÍKU	14
2.1.1	Grafit.....	14
2.1.2	Diamant a lonsdaleit	15
2.1.3	Grafen, graphyn a graphdiyn	16
2.1.4	Fullereny, fullerity a fulleridy	17
2.1.5	Uhlíkové nanotrubice a nanorohy	19
2.1.6	Uhlíkatá vlákna	20
2.1.7	Uhlíková nanopěna	21
2.1.8	Uhlíkaté aerogely	21
2.1.9	Chaoit (bílý uhlík)	22
2.1.10	Pružný grafit.....	22
2.1.11	Pyrolytický uhlík.....	23
2.1.12	Aktivní uhlík.....	23
2.1.13	Uhlíkové saze.....	24
2.1.14	Lesklý uhlík.....	25
2.1.15	Uhlíkové nanotečky	25
2.2	„ZELENÝ“ UHLÍK	26
3	HYDROTERMÁLNÍ KARBONIZACE (HTC)	27
3.1	STRUČNÁ HISTORIE HTC	27
3.2	HTC PROCES	27
3.3	HTC UHLÍK.....	28
3.4	VYUŽITÍ HTC UHLÍKU	28
3.4.1	Elektrody v superkondenzátorech.....	28
3.4.2	Elektrokatalýza v palivovém článku	29
3.4.3	Sorbenty ke skladování plynů	31
3.4.4	Sorbenty polutantů ze znečištěných vod	32
3.4.5	Čidla.....	33
3.4.6	Bioaplikace.....	33
3.4.7	Půdní aditivum	34
3.4.8	Pevné palivo	35
4	PŘÍPRAVA GRAFENU	37
4.1	MECHANICKÁ EXFOLIACE.....	37
4.1.1	Metoda „lepící pásky“	37
4.1.2	Exfoliace v „mixéru“	37
4.2	CHEMICKÁ EXFOLIACE	38

4.2.1	<i>Disperze grafitu</i>	38
4.2.2	<i>Exfoliace oxidů grafitu</i>	38
4.2.3	<i>Ultrazvuk</i>	39
4.2.4	<i>Elektrochemická exfoliace</i>	39
4.3	RŮST NA POVRCHU SUBSTRÁTU	39
4.3.1	<i>Epitaxiální růst</i>	39
4.3.2	<i>Chemická parní depozice (CVD)</i>	39
4.4	PYROLÝZA	40
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	41
5.1	HYDROTERMÁLNÍ KARBONIZACE	41
5.1.1	<i>Schéma hydrotermální jednotky</i>	41
5.1.2	<i>Průběh procesu</i>	42
5.1.3	<i>Zpracované vzorky</i>	43
5.1.4	<i>Příprava vzorků</i>	43
5.1.5	<i>Získání produktů</i>	44
5.2	ANALÝZA PEVNÉHO PRODUKTU	44
5.2.1	<i>Elementární analýza</i>	44
5.2.2	<i>Termogravimetrické stanovení</i>	45
5.2.3	<i>Kalorimetrické stanovení</i>	45
5.2.4	<i>Mikroskopická analýza</i>	46
5.3	ANALÝZA PLYNNÉHO PRODUKTU	47
5.3.1	<i>Plynová chromatografie</i>	48
5.4	ANALÝZA KAPALNÉHO PRODUKTU	48
5.5	PŘÍPRAVA GRAFENU	48
5.5.1	<i>Elektrochemická exfoliace</i>	48
5.5.2	<i>Ozonizace</i>	49
5.5.3	<i>Drcení</i>	50
5.5.4	<i>Termický rozklad cukru</i>	50
6	VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ	51
6.1	HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ PEVNÉHO PRODUKTU	51
6.2	HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ PLYNNÉHO PRODUKTU	59
6.3	HODNOCENÍ GRAFENU	62
7	ZÁVĚR	65
	SEZNAM LITERATURY	67
	SEZNAM TABULEK	73
	SEZNAM OBRÁZKŮ	74
	SEZNAM GRAFŮ	77
	PŘÍLOHY	78

1 Úvod

Lidé používali uhlík ve formě dřevěného uhlí již ve starém Egyptě a možná, že ještě dříve. I nás uhlík doprovází celý život, možno říci od narození až do smrti. Uhlík je ve všem s čím se jako současná civilizace setkáváme. Je součástí naší potravy stejně jako našeho oblečení, léků, věci osobní hygieny, ale i řady věcí denní potřeby. Lze jej najít například v biomase, plastech, kalech z čistíren odpadních vod, také pohonných hmotách či v tělech všech živočichů na této planetě a geozásobách různých typů uhlí a zemního plynu. Na Zemi je největší množství uhlíku uloženo v usazených horninách v zemské kůře. Jedná se o 100 000 000 Pg uhlíku (1 petagram = 1×10^{12} kg) a další 3 000 Pg jsou v zemské kůře uloženy jako uhlovodíky (ropa, uhlí, zemní plyn). V oceánech a mořích je uloženo okolo 40 000 Pg uhlíku a z toho většina ve formě rozpuštěného anorganického uhlíku. Daleko méně uhlíku obsahuje atmosféra a to 750 Pg ve formě oxidu uhličitého a v nepatrném množství metanu a jiných sloučenin. Vegetace a půda jsou také značně velké zásobníky uhlíku, kde 1500 Pg je uloženo v půdě a 560 Pg ve vegetaci, převážně dřevinách.

Jedna z opomíjených metod získání uhlíku mimo tepelně-spalovací procesy je proces hydrotermální karbonizace objeven F. K. R. Bergiusem v roce 1913. Do popředí zájmů se proces dostal díky schopnosti přetvořit na uhlík bohatou biomasu či jiný prekurzor s využitím co nejmenší možné energetické spotřeby na „zelený“ uhlík, který je enviromentálnější alternativou k současně využívaným uhlíkům v různých aplikacích.

Produkty tohoto procesu, jímž je možno zpracovat většinu přírodních látek organického původu, jsou tuhá, kapalná a plynná fáze. Obecně proces probíhá v uzavřeném reaktoru za přítomnosti vody, při nižších teplotách (kolem 180-220 °C) a za vzniku příslušného tlaku, který se odvozuje za základních zákonů termodynamiky. Protože systém je uzavřen jedná se o proces s konstantním objemem a je tedy izochorický. Kdybychom k vysvětlení chtěli použít diagram vodní páry tento systém pracuje v pokritickém režimu (subkritickém režimu), protože ani v jednom případě nebyl překročený kritický bod vodní páry (221,3 bar; 374,15 °C). Pokud by proces běžel za překročení kritické teploty a tlaku, kdy vodní pára přestává mít své základní vlastnosti a stává se velmi korozivní, jednalo by se o proces v superkritickém režimu, který však vzhledem k specifickým vlastnostem vody vyžaduje jiné materiálové zabezpečení výrobních zařízení.

Plynná fáze v sobě zahrnuje vodík a dále základní škálu plynných uhlovodíků počínaje metanem až po C₄ a výše, ale také oxid uhelnatý a oxid uhličitý. Skladba a množství (objem) vzniknuvšího plynu je závislá na typu látky vložené do reaktoru, ale také na voleném režimu (době, teplotě) zpracování a použitém pH prostředí. Kapalný produkt představuje, v případě zpracování například celulózy (po dobu 2 hodin při 225 °C), směs organických látek typu alifatických alkoholů, monosacharidů a aromatických sloučenin dále využitelných v širokém spektru chemického průmyslu. Tuhou fází takto řízeného procesu v subkritickém režimu představují různé formy uhlíku, které mohou mít konzistenci hrudkovou až práškovou, obsahující uhlík ve formě micro- či nanočástic, monolitu, nanopěny a jiných. V závislosti na charakteristických vlastnostech těchto produktů, zejména pak velikosti zrna a povrchu zrna, lze tyto materiály využít v různých odvětvích průmyslu, zemědělství, medicíně, elektrotechnice, ale také v oblasti nanotechnologií. Lze je aplikovat do půdy jako půdní aditivum ke zvýšení sorpční kapacity vody a živin. Jako účinné sorbenty těžkých kovů, organických sloučenin a jiných polutantů z vod či při úpravě vod. Ale existuje i možné uplatnění uhlíku v poslední době velmi diskutovaných elektronických prvcích, jako jsou například superkondenzátory či chemické senzory. Z výše zmíněných možných aplikací využití HTC uhlíku vyplývá jeho široké uplatnění.

Odborná literatura uvádí skupinu vědeckých pracovníků kolem profesorky Maria-Magdaleny Titirici, kteří řeší dílčí výzkumné úkoly z pohledu maximálního využití přístrojové techniky a samotných oborů specializace. Profesorka Titirici shrnuje tyto poznatky v řadě odborných statí a v neposlední řadě v publikaci „Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes“, která zahrnuje výzkumné období za posledních deset let. Jmenovaná v současné době působí na londýnské univerzitě (Queen Mary College), i když její začátky jsou úzce svázány s pracovištěm profesora Markuse Antoniettiho z Institutu Maxe Plancka, kde jmenovaný začínal své práce ve velice primitivních podmínkách za pomoci Papinova hrnce.

Tato diplomová práce je zaměřena na zpracování vybraných odpadů a dalších materiálů pomocí hydrotermální karbonizace a následném vyhodnocení vzniklých pevných produktů na základě termochemických, fyzikálních a strukturních vlastností vybranými metodami instrumentální analýzy. Současně je pozornost věnována i přípravě a hodnocení grafenu, jako formě uhlíku již s významným uplatněním v moderních průmyslových aplikacích. Cílem této práce je charakterizace připravených HTC uhlíků na základě jejich vlastností a navrhnutí jejich možného využití v praxi.

2 Uhlík

Je čtvrtým nejhojněji zastoupeným prvkem ve vesmíru, patnáctým na Zemi a druhým, hned po kyslíku, v lidském těle. Je přítomný ve všech známých formách života. Vyskytuje se i ve Slunci, hvězdách, kometách, meteoritech a v atmosférách většiny planet. Je v tuhách našich tužek, špercích, palivu v nádržích naší aut, cukru v ranní kávě, DNA v našich buňkách, jídlu na našich talířích, cementu v chodnících, nebo třeba na zahradě, ať už jsou to stromy, tráva či hmyz. Uhlík je všude.

Uhlík je v základu hvězdný prach. Vznikl, stejně jako další prvky, v útrobách hvězd, které vznikaly nedlouho po Velkém třesku. Následné masivní exploze těchto supernov způsobily obohacení vesmíru o řady nových prvků, které začaly formovat galaxie, sluneční soustavy, planety, měsíce a další hvězdy, které přerostly v supernovy, v jejichž útrobách vznikaly další a další prvky, které následně také explodovaly a obohacovaly vesmír o stejné i nové těžší prvky. To znamená, že i my jsme z hvězdného prachu, ze stejného jako byly první aminokyseliny a následně primitivní formy života, dinosauři, i první pravěcí lidé. V celém vesmíru lze najít prvky, ze kterých se skládá lidské tělo.

Uhlík najdeme na šestém místě v periodické tabulce prvků mezi borem a dusíkem. Je obsažen v některých anorganických sloučeninách, nerostech, plynech a kapalinách, ale vždy ho najdete ve všech organických sloučeninách. Je tedy základním prvkem organické chemie a biologických procesů, kterým vděčíme za existenci života na této planetě. Dlouhá staletí je předmětem základního i aplikovaného výzkumu. Vytváří téměř deset milionů různých sloučenin, což je více než jakýkoli jiný prvek. Uhlík se převážně váže s atomy nižších atomových čísel a má schopnost se vzájemně vázat tak, že vytváří dlouhé řetězce, které využívá současná chemie v oblasti polymerů.

Ve starověku byl nazýván „carbo“, což je latinský výraz pro uhlí. Lidé znali saze, dřevěné uhlí, diamanty, ale nikdo nevěděl, že se jedná o stejný prvek až do roku 1694, kdy francouzský chemik Antoine Lavoisier umístil do uzavíratelné skleněné nádoby diamant, na který zaměřil soustavou zvětšovacích skel sluneční paprsek a sledoval, jak diamant shořel a zbyl po něm jen oxid uhličitý, jako u předchozího experimentu s dřevěným uhlím. V roce 1779 vědec Carl Scheele, udělal totéž, ale s grafitem.

Uhlík je představitelem energie. Je v ropě, uhlí, zemním plynu (metan) i břídlcovém plynu. Ve všech jsou uhlovodíky, z nichž vyrábíme paliva, chladiva, maziva, rozpouštědla, plasty a jiné chemické suroviny. Uhlík existuje v každé formě života. V kombinaci s vodou tvoří sacharidy, tuky, alkoholy a terpeny. Se sírou a dusíkem zase aminokyseliny, antibiotika

a alkaloidy. S přidáním fosforu máme DNA a RNA, základní složky života, stejně jako ATP. Každá část lidského těla je tvořena řetězcí uhlíkových atomů, což je důvod, proč jsme popisováni jako „formy života založené na bázi uhlíku“ [1], [2], [3], [4].

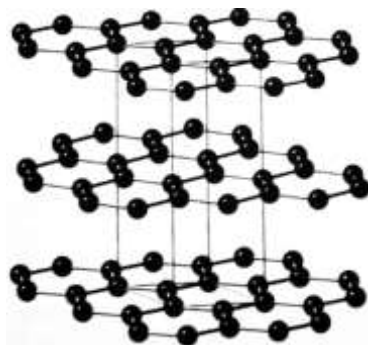
2.1 Formy a modifikace uhlíku

Tato kapitola pojednává o různých formách uhlíku, jejich vlastnostech, využití a přípravě. Každý z modifikací má charakteristické vlastnosti a v závislosti na nich má i jiné využití. Nejznámějšími modifikacemi uhlíku jsou grafit a diamant, které lze nalézt v přírodě.

2.1.1 Grafit

V přírodě nejrozšířenější alotropická modifikace uhlíku. Vyznačuje se tím, že má vrstvenou strukturu (viz obrázek č. 1), která způsobuje významnou anizotropii fyzikálních vlastností. Například lze uvést, že elektrická a tepelná vodivost je výrazně větší ve směru vrstev než kolmo k nim. Krystaly jsou měkké, lehce štípatelné podél vrstev. Základní stavební jednotkou grafitu je grafenová vrstva, což je dvojrozměrná periodická síť uhlíkových atomů uspořádaných do rovnostranných šestiúhelníků.

Grafit je díky svým vlastnostem uplatňován v mnoha průmyslových odvětvích. Při výrobě vláken, syntetických diamantů, tužek, žáruvzdorných hmot, ochranných nátěrů i mazadel. Lze ho využít také ve slévárnictví, hutnictví, atomové energetice, elektrochemii, elektrotechnice, chemickém, raketovém a zbrojním průmyslu [2], [5], [6].



Obrázek č. 1 – Uspořádání uhlíkových atomů ve struktuře grafitu [5].

2.1.2 Diamant a lonsdaleit

Druhá přírodní forma uhlíku. Strukturu diamantu lze také popsat jako vrstvenou, ale na rozdíl od grafenové vrstvy atomy uhlíku neleží v rovině, ale vrstva je „periodicky zvrásněná“ (viz obrázek č. 2), protože ve skutečnosti se jedná o vzájemně propojené pravidelné tetraedry, v jejichž vrcholech a středech leží atomy uhlíku. Diamant je nevodivý a do teploty 800 °C stálý, poté začíná oxidovat na oxid uhličitý. Při zahřátí na 1500 °C, bez přístupu vzduchu, se změní na grafit. Prakticky se v ničem nerozpouští, je mechanicky extrémně odolný a dá se velmi obtížně vyrobit z grafitu za pomoci vysokých teplot a tlaků.

Nejznámější struktura diamantu je kubická. Vyskytuje se v náplavách, a také meteoritech. Oblíbený je diamant především díky čirým odrůdám, které jsou nejvýše ceněné drahokamy a jejich brilantové výbrusy se provádějí pro šperkařské účely. Z hlediska průmyslových aplikací jsou mnohem důležitější diamanty malých rozměrů, které nejsou čiré, ale vzhledem k jejich neuvěřitelné tvrdosti jsou významné zejména při vrtání, broušení, hlazení a jinému opracovávání materiálů. K průmyslovým účelům jsou také připravovány takzvané syntetické diamanty připravované při teplotách nad 2000 °C a tlacích nad 60 000 barů. Jen asi pětina nálezů má kvalitu nezbytnou pro vybroušení brilantu a následné využití ve šperkařství. Zbýlá část se zpracovává na brusné a leštící pasty nebo řezné, vrtné a brusné nástroje.

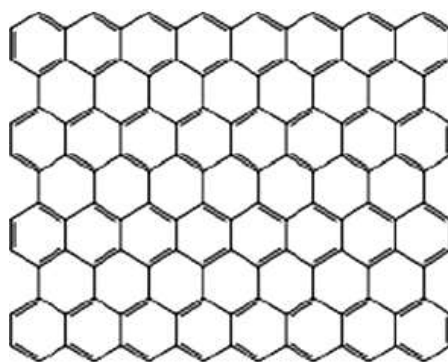
Další struktura diamantu, která byla identifikována v meteoritech, má hexagonální strukturu. Tento diamant je označován samostatným mineralogickým názvem lonsdaleit. Tento hexagonální diamant vzniká při dopadu meteoritů obsahujících uhlík, kdy dojde ke zvýšení teploty a tlaku na extrémní hodnoty. Vznik je tak rychlý, že krystalová mřížka grafitu zůstane zachována [2], [5].



Obrázek č. 2 – Uspořádání uhlíkových atomů ve struktuře diamantu [5].

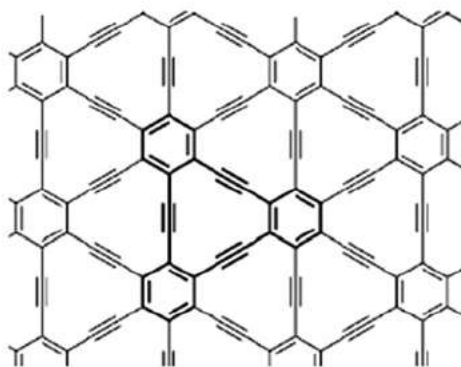
2.1.3 Grafen, graphyn a graphdiyn

Grafen lze popsat jako dvourozměrný plát složený z uhlíkových atomů vzájemně vázaných do hexagonů (viz obrázek č. 3). Je základním prvkem některých uhlíkových alotropů jako jsou fullereny, nanotrubičky či grafit. Například grafit je tvořen právě těmito navrstvenými grafenovými pláty. Právě z grafitu se dá vyrobit grafen za pomoci rozrušení van der Waalsových sil mezi jednotlivými vrstvami. Grafen má potencionální využití při detekci jednomolekulárních plynů, v tranzistorech, integrovaných obvodech, solárních článcích, superkondenzátorech a další možnosti vědeckého či technologického využití tohoto materiálu se zdají být neomezené.



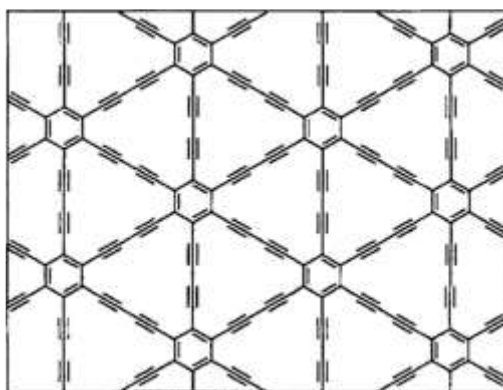
Obrázek č. 3 – Struktura grafenu [9]

Graphyn je velmi podobný grafenu, ale liší se v tom, že uhlíky mezi sebou mohou mít i acetylenové vazby a nemusí vždy tvořit šestiúhelníkové buňky (viz obrázek č. 4). Byl teoreticky předpovězen v roce 1987. Ve skutečnosti může existovat velký počet grafenových struktur s odlišně uspořádanými trojnými vazbami mezi uhlíky buněk, které mohou tvořit různé struktury. Podařilo se zatím však syntetizovat pouze fragmenty této struktury. Mechanické vlastnosti poukazují na skutečnost, že je to slibný materiál, který by mohl sloužit jako plnivo v kompozitních materiálech. Dal by se také použít při konstrukci transistorů a senzorů, díky svým vynikajícím elektrickým vlastnostem.



Obrázek č. 4 – Struktura graphynu [9].

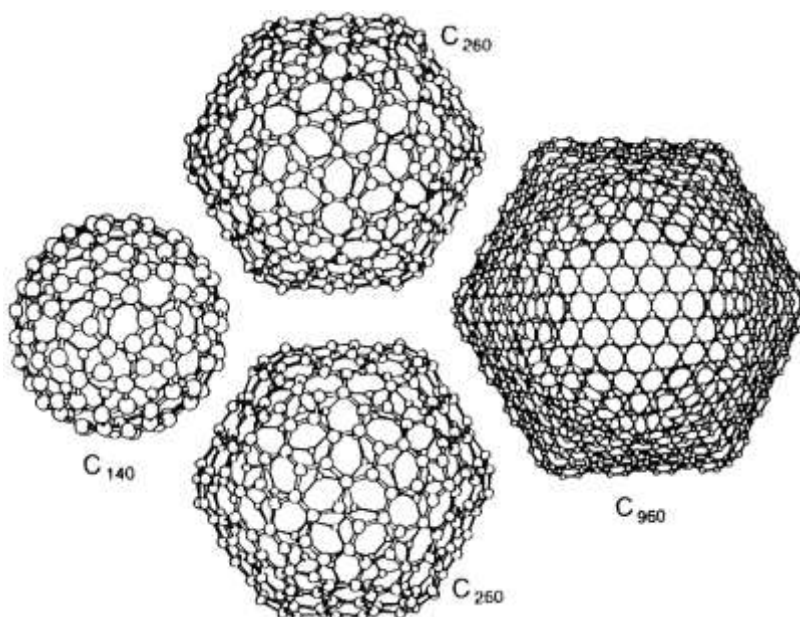
Graphdiyn se liší od graphynu tím, že obsahuje dvě acetylenové vazby po stranách buňky (viz obrázek č. 5). Lze si ho představit jako síť tvořenou buňkami z dvakrát delšího řetězce, díky dvěma acetylenovým vazbám, kvůli kterým je graphdiyn měkčí materiál než grafen či graphyn. Poprvé byl předpovězen v roce 1997 a v roce 2010 byl úspěšně syntetizován. Jeho vlastnosti jsou slibné pro několik aplikací, jako jsou tranzistory a senzory [7], [8], [9].



Obrázek č. 5 – Struktura graphdiynu [9].

2.1.4 Fullereny, fullerity a fulleridy

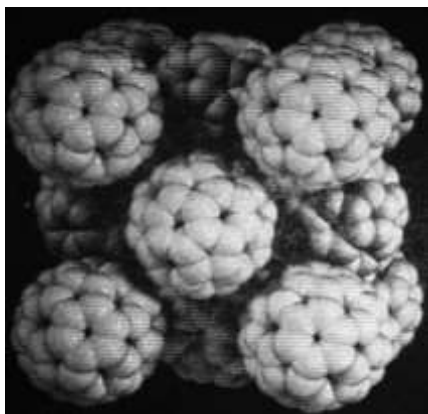
Fullereny jsou ikosaedricky uspořádané atomy uhlíku. Uspořádání fullerenu C_{60} (obsahuje 60 atomů uhlíku) se také někdy nazývá jako „konfigurace fotbalového míče“. Tato konfigurace obsahuje dvanáct pentagonů a dvacet hexagonálních ploch. Není však vyloučena existence i fullerenu, které mají méně než 30 uhlíků či více než 70, ale můžou dosáhnout i 960 atomů uhlíků (viz obrázek č. 6).



Obrázek č. 6 – Tvary ikosaedrických fullerenu s vysokým počtem atomů uhlíků [5].

Fullereny lze laboratorně připravit například pomocí odporového zahřívání uhlíkové tyče v heliové atmosféře, kdy se při průchodu proudu uhlíková elektroda rozžhaví, reaguje se vzdušným kyslíkem za vzniku sazí a v těchto lze nalézt fullereny C_{60} i C_{70} . Také se dají připravit v elektrickém oblouku mezi dvěma uhlíkovými elektrodami v heliové atmosféře při tlaku 0,033 barů. Se zvyšujícím se tlakem roste produkce vyšších fullerenu. Fullereny mohou také vytvářet dimery nebo polymery.

Molekuly fullerenu mohou za určitých podmínek vytvářet krystalové struktury, v nichž dochází k těsnému uspořádání molekul do vrstev a jejich kladu na sebe. Tyto formy jsou označovány jako fullerity. Například struktura fulleritu C_{60} je vybudována z vrstev fullerenu C_{60} , které jsou na sebe uloženy tak, že při normální teplotě tvoří třívrstvou plošně centrovanou kubickou strukturu (viz obrázek č. 7). Podobné vrstvené struktury mohou tvořit také vyšší fullereny, ale jejich struktury jsou mnohem komplexnější.



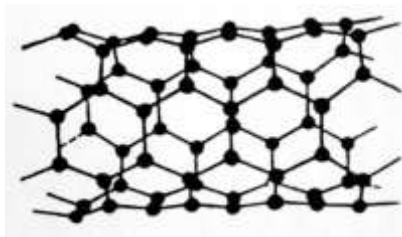
Obrázek č. 7 – Model struktury fulleritu C_{60} [5].

Fulleridy jsou označovány fullereny a fullerity, které jsou dopovány, či interkalovány atomy kovů a anorganickými či organickými molekulami. Podle toho, zda je cizí atom či molekula vázán uvnitř, vně nebo je součástí struktury rozlišujeme tři typy fulleridů, endoedrické, exoedrické nebo substituční.

Všechny tato látky jsou nadějně látky budoucnosti a již v současnosti lze pozorovat využití v celé řadě oborů. V materiálové oblasti se podařilo připravit derivát fullerenu s takovou tvrdostí, že zanechal rýhu i na diamantu. Ukazuje se slibné využití i v medicíně a farmaceutickém průmyslu, kde by se daly použít jako nosiče, které by dopravily léky na předem určené místo v organismu. Fullereny C_{60} se již použily ke konstrukci nových typů transistorů, diod a fotovoltaiických článků [4], [5].

2.1.5 Uhlíkové nanotrubicice a nanorohy

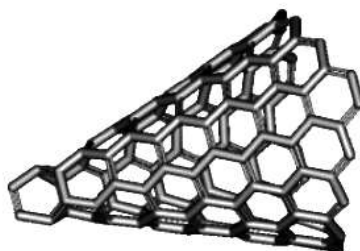
Nanotrubicice mají prakticky v celém objemu stejnou tloušťku a mohou být jednovrstvé či vícevrstvé. Jednovrstvé nanotrubicice jsou takové, u nichž jsou stěny tvořeny pouze jednou grafenovou vrstvou (viz obrázek č. 8). Tato nanotubulární forma vzniká sbalením dvojrozměrné periodické grafenové vrstvy do válce či trubičky. Vícevrstvé nanotrubicice mají stěny tvořeny několika grafenovými vrstvami. Tyto trubice nemají horní hranici počtu vrstev, což znamená, že může mít neomezený počet na sebe nabalených grafenových vrstev.



Obrázek č. 8 – Uspořádání uhlíkových atomů ve struktuře nanotrubičky [5].

Jednou z možných příprav nanotubulárního uhlíku může být postup s využitím elektrického oblouku k odpaření uhlíku za přítomnosti katalyzátoru (Fe, Ni, Co, Y, B, Ga,...) v atmosféře inertního plynu argonu nebo helia. Po iniciování elektrického oblouku mezi elektrodami je vytvořena plasma obsahující směs uhlíkových par, vzácného plynu a par katalyzátoru. Na povrchu katody, v elektrickém oblouku s uhlíkovými elektrodami, se vytváří usazenina při tlaku 0,66 barů. Usazenina na katodě obsahuje jemný uhlíkový práškový materiál obsahující nanotubulární formy, převážně vícevrstvé.

Nanorohy jsou zakřivené grafenové vrstvy do tvaru otevřeného kužele (viz obrázek č. 9). Existuje pět hlavních druhů nanorohů odvíjejících se od úhlu ve vrcholu struktury. Struktura a vlastnosti těchto nanorohů nebyly dodnes řádně prozkoumány.



Obrázek č. 9 – Sktruktura nanorohu [11].

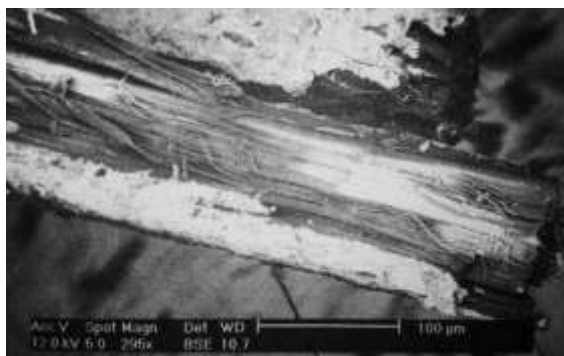
Obě tyto struktury uhlíku jsou nejmodernějším uhlíkovým materiálem, s prakticky teoretickými hodnotami mechanických vlastností. Mají schopnost zachycovat velké objemy iontů, plynů, vyztužovat polymerní vlákna a sloužit jako základní materiál v nanotechnologiích [5], [10].

2.1.6 Uhlíkatá vlákna

Za vlákno považujeme tuhé těleso, v němž je poměr minimální délky k maximálnímu příčnému průměru větší než 10:1. Struktura uhlíkatých vláken je převážně turbostratická se slabým grafitickým charakterem. Průměr uhlíkatých vláken se může pohybovat od desítek nm až po stovky μm . Produkce těchto vláken za posledních třicet let prudce narůstá a tento nárůst je přímým důsledkem dvou hlavních faktorů. Jedním z faktorů jsou velmi dobré vlastnosti těchto vláken, které jsou systematicky zlepšovány, a dalším faktorem je postupné snižování nákladů na výrobní proces.

Pro představu, jak se tyto vlákna vyrábí, lze uvést postup výroby ze smoly. Nejdříve dochází k polymeraci smoly zahřátím na $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vzniklý materiál je veden na spřádací trysku zahřátou na $300 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ v inertní atmosféře. Vytvořené vlákno je vytvrzeno v kyslíkové atmosféře, což způsobuje stabilizaci vlákna. Takto vytvrzená vlákna jsou karbonizována při teplotě do $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Karbonizace probíhá pozvolna, aby bylo zamezeno prudkému úniku plynu a vzniku bublin a trhlin. Po karbonizaci je karbonizované vlákno ohřáto na $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$, čímž je fixována finální struktura a vlastnosti.

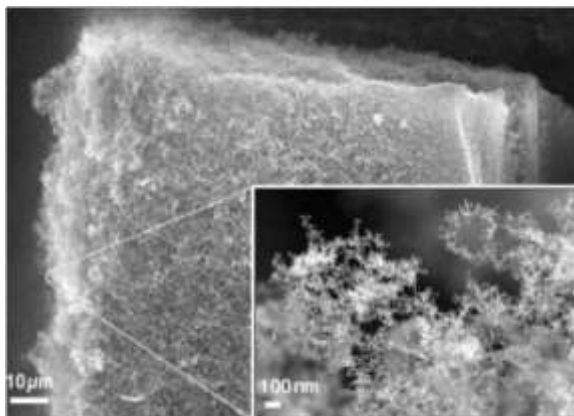
Prvním záznam o uhlíkatých vláknech učinil Thomas Alva Edison v roce 1879, kdy se snažil karbonizovat bavlněnou niť, aby vytvořil vlákno pro žárovku. Výroba vláken ve větším měřítku začala v padesátých a šedesátých letech minulého století, kdy byl hlavním požadavkem leteckého průmyslu vyrobit lehký, ale přesto pevný materiál. Bylo zaznamenáno několik úspěšných pokusů, kdy byla vyrobena uhlíková vlákna z viskóзовé tkaniny nebo z ropné smoly. Výroba byla však velmi nákladná, a proto se několik let snažila řada výzkumníků o její vylepšení. Rozšiřování trhu s uhlíkatými vlákny je podporováno především rychlým rozvojem kompozitů, u nichž hrají důležitou roli uhlíkatá vlákna. Jako příklad kompozitů lze uvést vyztužené plasty, kompozity uhlík-uhlík, ale i keramické a kovové kompozity [5].



Obrázek č. 10 – Snímek uhlíkatého vlákna pořízen skenovacím elektronovým mikroskopem [5].

2.1.7 Uhlíková nanopěna

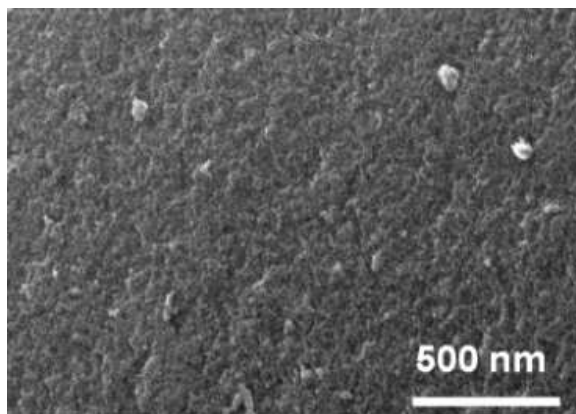
Nanopěna je nejnovější poznanou formou uhlíku. Byla připravena týmem fyziků z australské Národní laboratoře v Canbeře poté, co vystavili uhlíkový terčik v argonové atmosféře působení výkonného pulzního laseru. Vzniklá mikrostruktura, která se vytvořila, po zahřátí terčiku na 10000 °C, připomíná vzájemně pospojované sítě uhlíkových 5 nm dlouhých trubiček (viz obrázek č. 11). Tato forma uhlíku vykazuje feromagnetické vlastnosti, což je u látky z čistého uhlíku neočekávané. Tento efekt však za pokojové teploty vymizí po několika hodinách, ale při nižších teplotách si tuto vlastnost udrží mnohem déle. Tuto látku lze využít například v medicíně, když by se po vstříknutí do krevního oběhu mohl zviditelnit průtok krve tkání pomocí jaderné magnetické rezonance. Mohla by také posloužit při léčbě rakoviny, kdy by se po vstříknutí do nádoru lokálně zvýšila teplota absorpcí infračerveného záření nanopěnou a okolní tkáň by zůstala nepoškozena [2], [11].



Obrázek č. 11 – Snímek uhlíkové nanopěny pořízen skenovacím elektronovým mikroskopem [2].

2.1.8 Uhlíkaté aerogely

Tyto materiály jsou vyráběny například karbonizací aerogelů připravených z resorcin-formaldehydových pryskyřic. Vyznačují se velmi nízkou tepelnou vodivostí, extrémně nízkou hmotností, vysokým měrným povrchem a zajímavými elektrickými vlastnostmi. Nanoporézní uhlíkové aerogely, nazývané elektrogely, vykazují vyšší elektrickou vodivost než jiné typy aerogelů, které jsou většinou izolanty. Uhlíkové aerogely (viz obrázek č. 12) na základě svých vlastností lze použít nejen jako tepelnou izolaci, ale také v dobíjecích bateriích, palivových článcích, solárních kolektorech, ale i jako nosiče katalyzátoru [11], [12], [13].



Obrázek č. 12 – Snímek uhlíkatého aerogelu pořízen skenovacím elektronovým mikroskopem [13].

2.1.9 Chaoit (bílý uhlík)

Materiál byl popsán jako „údatný“ alotrop uhlíku, i když o jeho existenci ve vědeckém světě dochází k diskuzi. Byl objeven v kráteru Ries v Bavorsku a popsán jako mírně tvrdší než grafit, barvy šedé až bílé. Současně bylo potvrzeno, že sublimací pyrolyzovaného grafitu při nízkých tlacích vznikl shodný materiál, jako byl nalezen v Bavorsku po pádu meteoritu. V této chvíli je známo pouze málo informací o výše uvedeném materiálu [14].

2.1.10 Pružný grafit

Pružný grafit se vyrábí lisováním expandovaných grafitových vloček. Expanzí těchto vloček, za pomoci oxidace a tepla, vznikají grafitové struktury podobné červům (anglický název „graphite worms“). Následným lisováním se tyto struktury vzájemně propletou a vznikne tenká pružná grafitová folie bez použití pojidla (obrázek č. 13). Výsledný pružný grafit má poměrně velký specifický povrch, nízký koeficient tepelné roztažnosti, vysokou elektrickou a tepelnou vodivost. Tato modifikace uhlíku je vhodná k adsorpci, těsnění, stínění elektromagnetického rušení, tlumení vibrací i k elektrochemickým aplikacím [11], [15].



Obrázek č. 13 – Folie z pružného grafitu [11].

2.1.11 Pyrolytický uhlík

Pyrolytický uhlík se získává chemickým rozkladem těkavých uhlovodíkových sloučenin na podložce při teplotách 730 – 1830 °C. Povlak na podložce je možné vyrobit i v poměrně tlusté vrstvě, takže po odstranění podložky může existovat samostatně. Depozicí tohoto uhlíku na povrchu materiálů náchylných k abrazi, korozi, radiaci, vlivu elektrického či magnetického pole lze ovlivnit jejich povrchové vlastnosti tak, aby těmto zmíněným vlivům odolávaly. Tento uhlík lze využít v oblasti rezistorů, povrchů grafitových lodiček, kyvet, kelímků a elektrod v analytické chemii, povlaků pro jaderná paliva i v raketové technice jako vystýlka trysek [5], [11].

2.1.12 Aktivní uhlík

Pod pojmem aktivní uhlík je myšlena skupina pórovitých uhlíkatých materiálů. Tyto pórovité materiály vznikají při reakci plynů s pevnými zbytky po rozkladu přírodních či syntetickým organických materiálů a při karbonizaci materiálů za současné chemické aktivace. Jako výchozí materiál k přípravě aktivního uhlíku slouží dřevo, skořápky ořechů, hnědé a černé uhlí, ale i rašelina. Je zřejmé, že výchozí surovina musí mít vysoký obsah uhlíku a v rámci možností i nízký obsah popela (anorganického podílu). Aktivní uhlík je možno připravovat buď chemickou, nebo fyzikální aktivací.

Při přípravě aktivního uhlíku pomocí chemické aktivace, se jako výchozí surovina používá nejčastěji dřevo nebo rašelina. Jemně namletý vstupní materiál je smíchán s koncentrovanými aktivačními činidly, které způsobí degradaci celulózy. Poté se směs vysuší a pyrolyzuje při teplotách 400 – 700 °C. Nakonec je praním pyrolýzní produkt zbaven zbytků aktivačních činidel. Tento proces je jednoduchý a vede k vytvoření dobré pórovité struktury. Vhodným aktivačním činidlem je například chlorid zinečnatý (Tato metoda byla dlouhodobě využívána v bývalých Hrušovských chemických závodech. Při likvidaci tohoto provozu vznikl značně obtížný problém asanace výrobních prostor až do hloubek čtyř metrů, v důsledku značného znečištění zinečnatými solemi) nebo kyselina fosforečná. Při použití kyseliny fosforečné se však vysušená směs aktivačního činidla a suroviny nepyrolyzuje, nýbrž se kalcinuje při teplotách 400 – 500 °C.

Naopak fyzikální aktivace je prováděna po karbonizaci, pyrolýze. Podmínky pyrolýzy nemají zásadní vliv na výslednou pórovitou strukturu, jelikož vývoj pórovité struktury je řízen především aktivačním procesem, který je nejčastěji prováděn pomocí vodní páry, oxidu uhličitého nebo směsí obou v rozmezí teplot 800 – 1000 °C.

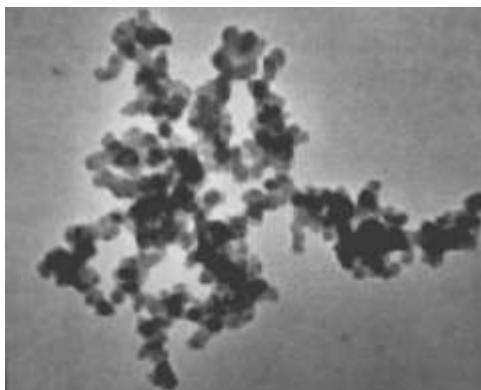
Je známo, že již ve starém Egyptě používali aktivní uhlík vyrobený karbonizací dřeva. Avšak průmyslově využívaná aktivovaná forma se objevila až počátkem 19. století a využívala se k odbarvování cukru. Mezi tradiční oblasti použití aktivního uhlíku patří čištění vzduchu, vody, separace plynů, regenerace rozpouštědel, odstraňování zápachu a toxicity plynů. Díky svým vynikajícím adsorpčním vlastnostem je možno tento materiál použít i k čištění plynů, katalýze, v elektronice, medicíně i vojenství [5].

2.1.13 Uhlíkové saze

Sazemi jsou všeobecně nazývány skupiny velmi malých částic uhlíkových pigmentů vznikající v plynné fázi při termické dekompozici uhlovodíků. Existují mnohé typy průmyslových sazí, jež jsou označovány podle procesu, kterým jsou připravovány. Lze říci, že většina průmyslově vyráběných typů sazí obsahuje víc než 97 % uhlíku v elementární formě, ale také nepatrná množství chemicky vázaného kyslíku, vodíku, dusíku a síry. Částice sazí vytvářejí agregátní formy (viz obrázek č. 14), jejichž průměrná velikost se pohybuje v intervalu velikostí 0,1 – 0,8 μm . Saze považujeme za rakovinotvorné a mohou mít i mutagenní účinky. Dále mají také negativní vliv na kvalitu ovzduší.

Průmyslové saze jsou nejčastěji vyráběny z ropných produktů. Pro představu lze uvést proces, při kterém je nafta transportována do speciálně navrhnuté pece přehříváné na 1100 °C. Při dané teplotě dochází k rozkladu nafty za vzniku parní frakce, která v sobě obsahuje i práškové saze. Směs sazí a par plynů prochází sérií filtrů, kde jsou saze separovány ze směsi a následně vázány na vodu, aby vytvořily větší granulky nebo kuličky, a poté se vysuší.

Saze jsou používány jako plniva do kaučukových pneumatik, barviva, maziva, do filtrů i tiskařských inkoustů. Mohou být i obsahem některých potravin jako například lékořicových bonbónů, které obsahují aditiva E152 nebo E153 [5].



Obrázek č. 14 – Snímek shluku agregátů sazí pořízen transmissním elektronovým mikroskopem [5].

2.1.14 Lesklý uhlík

Makroskopicky se lesklý uhlík podobá skelným materiálům s vysokým leskem a skelným lomem, a proto bývá někdy chybně označován jako skelný uhlík (viz obrázek č. 15). Lesklý uhlík je poměrně nový materiál, který si díky svým pozoruhodným vlastnostem našel své místo v průmyslových aplikacích. Tento materiál je středně tvrdý, chemicky netečný, biokompatibilní, tepelně vodivý a stabilní při vyšších teplotách. Nanostruktura lesklého uhlíku se dá popsat jako spleť grafických pásků (mikrovláken), které jsou tvořeny několika navrstvenými grafenovými vrstvami.

Vyrábí se pro komerční účely pomalým kontrolovaným rozkladem polymerů, které mají vytvořenou trojrozměrnou strukturní síť, při teplotách 900 – 1000 °C. Vlastnosti výsledného uhlíku jsou závislé na materiálu prekurzoru, ale i na technologickém postupu výroby. Polymerickými prekurzory jsou nejčastěji polyfurfurylalkohol, dále fenoly, polyimidy, aromatické epoxidy nebo polyvinylalkohol.

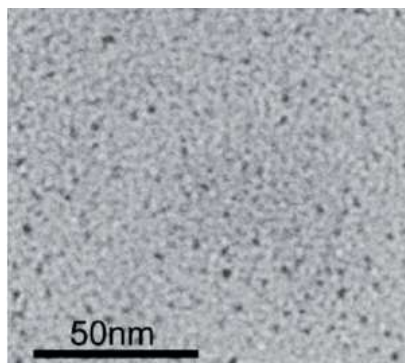
Lesklý uhlík lze použít jako náhradu platiny či křemenného skla v chemických laboratořích, v metalurgii, ale také k výrobě stavebních prvků v jaderné technice. Díky své biokompatibilitě nalézá využití také v medicíně k výrobě implantátů [5], [11].



Obrázek č. 15 – Lesklý uhlík [11].

2.1.15 Uhlíkové nanotečky

Uhlíkové nanotečky jsou novou třídou uhlíkových nanomateriálů s velikostí pod 10 nm (viz obrázek č. 16), které byly poprvé získány během preparativní elektroforézy jednovrstvých nanotrubiček. Tyto nanotečky jsou zajímavé tím, že vykazují silnou fluorescenci, a proto jsou někdy označovány jako fluorescenční uhlík. Nanotečky jsou vysoce rozpustné ve vodě, chemicky inertní a biokompatibilní. Uvažuje se o využití nanoteček při transportu léčiv na konkrétní místa v organismu [16].



Obrázek č. 16 – Snímek nanoteček pořízený transmisním elektronovým mikroskopem [16].

2.2 „Zelený“ uhlík

Navzdory velkému rozšíření a výskytu na Zemi je uhlík primárně získáván z fosilních prekurzorů sofistikovanými a energeticky náročnými metodami, díky kterým vznikají zdraví škodlivé plyny a chemické látky. Tlak vyvíjený společností na udržitelný rozvoj, povzbuzuje povědomí mezi komunitou vědců o potřebě zavádět a rozvíjet nové technologie, aby byly co možná nejúčinnější a zároveň nejpríznivější k životnímu prostředí.

Zvláště příprava pórovitých uhlíkatých materiálů z obnovitelných zdrojů je rychle rozvíjející se oblastí díky různorodému využití, ale i díky ekonomickým výhodám a holistickému pohledu na ochranu životního prostředí. Příroda je odjakživa schopna připravit uhlí z biomasy a bylo zapotřebí tento proces převést do laboratorních podmínek a urychlit jej, což se podařilo například prostřednictvím hydrotermální karbonizace.

Za „zelený“ uhlík pokládáme takový uhlík, který vznikl syntézou z obnovitelných a na uhlík bohatých prekurzorů s využitím co nejmenší možné energetické spotřeby, bez tvorby toxických a jiných znečišťujících látek [17].

3 Hydrotermální karbonizace (HTC)

S tímto procesem bylo experimentováno již před sto lety. I přes výhody, které tento proces má se o jeho aplikaci v průmyslu, až do nedávné doby, nikdo moc nezajímal. Jednou z těchto výhod může být například fakt, že na provoz hydrotermální jednotky jsme schopni využít takzvané „zbytkové – odpadní teplo“ pohybující se v rozmezí 180 – 250 °C, ale zejména, že vstupní surovinu není třeba před samotným procesem sušit a při samotném procesu nevznikají dehty.

3.1 *Stručná historie HTC*

S hydrotermální karbonizací poprvé experimentoval Friedrich Karl Rudolf Bergius (nositel Nobelovy ceny za chemii; 1931). Zmínil se o ní poprvé v sérii experimentů studie chemických reakcí za vysokého tlaku, za níž poté získal Nobelovu cenu. Pozoroval, že při zpracování rašeliny v přítomnosti kapalné vody při teplotách nad 300 °C v uzavřeném reaktoru, se vytváří značné množství oxidu uhličitého, a že složení tuhého zbytku má velmi podobné složení jako přírodní uhlí. Toto zjištění ho vedlo k podrobnějšímu studiu tohoto procesu rozkladu biomasy, protože předpokládal, že by mohl být podobný procesu, kterým se v přírodě biomasa pomalu přeměňuje během několika milionů let na uhlí. Pomocí stejného přístroje provedl rozsáhlé experimenty rozkladu celulózy a dalších rostlinných látek při teplotách 290 a 350 °C za přítomnosti vody při tlacích až 200 atmosfér. Zjistil, že celulóza a lignin vedou prakticky ke stejným uhlíkatým konečným produktům. Bergius jako první úspěšně hydrogenoval uhlí a předvídal vývoj syntetického kapalného paliva. V té době byl vysokotlaký výzkum relativně novou oblastí a pro mnoho chemiků byla tato oblast slibná. Své experimenty na výrobu kapalného paliva prováděl v ocelovém reaktoru o objemu 400 litrů, při teplotách okolo 350 °C a tlaku 200 atmosfér po dobu 12 hodin. Bergius za svou práci na reakcích za vysokých tlaků získal mnoho patentů, a jedním z nich byl také patent na výrobu kapalného paliva z pasty z uhlí a těžkého oleje v autoklávu [18], [19], [20].

3.2 *HTC proces*

Hydrotermální karbonizace je termochemický proces (v této studii k přeměně primárně biomasy) za zvýšené teploty (obvykle 180 – 250 °C) a vzniklého tlaku za přítomnosti vody v uzavřeném reaktoru. Karbonizovat lze přírodní i syntetické organické látky, za určitých procesních podmínek, za kterých vzniká plynná, kapalná a tuhá fáze. Karbonizace probíhá

v prostředí přehřáté nebo nasycené páry za konstantní teploty a tlaku. Tento proces má také mnoho výhod, mezi které se řadí nízké procesní teploty a jednoduchá proveditelnost.

Plynná fáze vznikající při procesu hydrotermální karbonizace se převážně skládá z oxidu uhličitého, metanu, a vodíku. Kapalná fáze má různé složení v závislosti na prekurzorech, ale můžeme říci, že většinou má kyselý charakter, díky karboxylovým kyselinám s nízkou molekulovou hmotností, které vznikají při procesu. Pevný produkt z HTC, HTC karbonizát nebo také HTC uhlík bude popsán v následující podkapitole [17].

3.3 HTC uhlík

Pevný produkt hydrotermální karbonizace tvořen převážně uhlíkem. Tyto pevné produkty mají různou pórovitost v závislosti na procesních podmínkách, vstupní surovině či aktivačním činidle. Povrchová chemie a elektrické vlastnosti HTC uhlíku lze pozměnit díky dodatečnému tepelnému ošetření, kdežto porozita a morfologie zůstanou zachovány. Vzniklé uhlíkaté materiály lze kombinovat s jinými složkami za vzniku kompozitů se speciálními fyzikálněchemickými vlastnostmi. Částice HTC uhlíku mají, polární, oksyložené skupiny umístěné na povrchu, které mohou být využity pro vhodné operace. Syntéza těchto produktů je takzvaně uhlíkově negativní, což znamená, že má potenciál vázat oxid uhličitý původně vázaný rostlinnými prekurzory. V další podkapitole uvádím širokou škálu možných technologických aplikací [17].

3.4 Využití HTC uhlíku

V závislosti na vstupním materiálu, procesní teplotě, době zdržení či aktivačním činidle vznikají různé pevné produkty. Tyto produkty lze poté díky svým charakteristickým vlastnostem aplikovat v různých odvětvích.

3.4.1 Elektrody v superkondenzátorech

Elektrochemické kondenzátory, také nazývané superkondenzátory, jsou velmi zajímavé díky schopnosti uchovávat velké množství elektrochemické energie, díky kombinaci velké hustoty proudu s dlouhým časovým setrváním v širokém rozsahu teplot. Pro současné lithium-iontové baterie jsou takovéto vlastnosti nereálné. Na základě mechanismu ukládání náboje lze elektrochemické kondenzátory rozdělit na elektrochemické dvouvrstvé kondenzátory (EDLC) a pseudokondenzátory. U elektrochemických dvouvrstvých kondenzátorů je ukládání energie založeno na elektrostatické adsorpci iontů elektrolytu

na povrchu elektricky vodivé porézní elektrody. V pseudokondenzátorech je energie skladována pomocí redoxní reakce na rozhraní elektroda/elektrolyt.

Pórovité uhlíkové materiály jsou hlavními kandidáty pro superkondenzátory z hlediska nákladů, dostupnosti, velkého měrného povrchu a všestranností s ohledem na vývoj pórovitosti a povrchovou chemii, dobrou vodivostí a prakticky žádným dopadem na životní prostředí. Chovají se hlavně jako EDLC, jejichž povrch poskytuje vysokou sorpční kapacitu. Nicméně mnoho uhlíků má povrchové funkční skupiny, jako má například aktivní uhlí, které vedou k dalšímu pseudokapacitnímu příspěvku. Takový uhlík může být například dopován dusíkem, nebo se u něj může přirozeně vyskytovat kyslík. Výhoda přítomnosti kyslíku a dusíku spočívá ve zlepšení smáčivosti elektrod. Přítomnost samotného dusíku zase zlepšuje elektrickou vodivost materiálu.

Hydrotermální uhlíky jsou přirozeně bohaté na kyslík, přičemž obsah kyslíku ve výsledném uhlíku je ovlivňován při jeho přípravě prostřednictvím teploty, času, prekursorů a koncentrace. Navíc pomocí výběru vhodného prekursoru, provozních podmínek a případných aditiv, mohou být dány pevnému produktu i další vlastnosti. Bohužel, většina HTC uhlíků je velmi málo pórovitých a tepelným ošetřením, ke zvýšení pórovitosti, dosáhneme pouze mírného zvětšení měrného povrchu, což brání jejich aplikaci v superkondenzátorech. Toto omezení se však dá obejít pomocí chemické aktivace [17].

Jednou z možných příprav uhlíků vhodných pro superkondenzátory je využití mikrořas bohatých na dusík, jako prekursorů. Byla karbonizována směs mikrořas a glukózy (3:2). Karbonizace probíhala při teplotě 180 °C po dobu 24 hodin a následně byl autokláv ponechán samovolnému ochlazení. Pevný produkt byl poté promýván destilovanou vodou, následně vysušen při 110 °C po dobu několika hodin. Aktivace byla prováděna ve vertikální peci při teplotách 650 – 750 °C za přídavku KOH v poměru 2:1 k HTC uhlíku. Při testování symetrických superkondenzátorů pracujících v neutrálním vodném elektrolytu (LiCl), byly vykázány vynikající vlastnosti vhodné pro dlouhodobou cyklaci kondenzátoru, i při vysoké proudové hustotě [21].

3.4.2 Elektrokatalýza v palivovém článku

Palivové články jsou elektrochemická zařízení, která převádějí chemickou energii paliva na elektrickou. Skládají se z anody, katody a elektrolytu. Na anodě se elektrolyt oxiduje, přičemž se vznikají elektrony, které se pohybují po vnějším obvodu ke katodě a tím vytvářejí

elektrický proud. Protony procházející elektrolytem ke katodě, se na katodě slučují s oxidovaným elektrolytem a elektrony za vzniku vody jako vedlejším produktem.

Jako palivo lze použít vodík, alkoholy nebo uhlovodíky a jako oxidovadlo se většinou využívá kyslík. Na katodě i anodě je nezbytná přítomnost katalyzátorů pro výslednou elektrochemickou reakci při nízkých teplotách. Současné prototypy palivových článků využívají katalyzátory vybrané před více než 25 lety. Komerční aspekty včetně nákladů a trvanlivosti však ukázaly, že některé z těchto využívaných materiálů mají vážné nedostatky. Proto je vývoj nových a alternativních katalyzátorů s nižšími výrobními náklady a vyšší účinností, než mají tradiční katalyzátory, hnací silou ve výzkumu palivových článků.

Ve většině případů jsou katalyzátory v palivových článcích složeny z nanočástic vzácných kovů (platina, palladium) dispergovaných na nosiči, který je převážně z uhlíkatého materiálů. Uhlík je typickým nosičem katalyzátoru v palivových článcích díky svým dobrým elektrickým a mechanickým vlastnostem a všestrannosti ve velikosti a distribuci pórů. Nicméně některé uhlíkaté materiály, zejména materiály dopované nějakým heteroatomem, vykazovaly samy o sobě vlastní katalytické vlastnosti.

U stávajících vodíkových palivových článků jsou kromě výroby, skladování a dopravy vodíku hlavní problémy v oblasti nákladů, spolehlivosti a trvanlivosti. Metanolové palivové články (využívající kapalné a obnovitelné palivo) byly považovány za příznivou volbu, pokud jde o dávkování a využití paliva ve srovnání s vodíkovými palivovými články. Metanolový palivový článek využívá kapalné palivo, metanol, které se snadno skladuje, dopravuje a zjednodušuje systém palivového článku.

Katalýza v elektrochemických systémech, jako jsou palivové články, probíhá na rozhraní mezi reaktanty, katalyzátorem a elektrolytem, což je uváděno jako trojfázová hranice. Nosič by tedy měl mít vysoce přístupnou pórovitost, která usnadňuje kontakt mezi těmito třemi fázemi, a také dobrou vodivost, protože musí vést elektrony generované při reakci. Klíčové vlastnosti uhlíkatého nosiče jsou tedy dobrá elektrická vodivost, relativně vysoká plocha povrchu pro dobrou disperzi nanočástic katalyzátoru a odolnost proti korozi. Uhlíkatý nosič by měl mít také otevřenou a přístupnou pórovitost [17].

Vhodný uhlíkatý materiál využitelný jako nosič katalyzátoru lze připravit například následujícím postupem z pektinu. Pektin (2 gramy) byl nejdříve hydrotermálně karbonizován v teflonovém autoklávu v přítomnosti 50 ml vody při 200 °C po dobu dvanácti hodin. Po samovolném ochlazení byl odstředěním získán pevný produkt, následně několikrát promyt vodou a ethanolem a sušen ve vakuu při 70 °C po dobu pěti hodin. HTC uhlík byl poté chemicky aktivován, po dobu jedné hodiny, pomocí hydroxidu draselného v poměru 1 díl HTC uhlíku

a 3 díly aktivačního činidla v rozsahu teplot 700–900 °C. Získaný aktivovaný uhlík byl poté promýván kyselinou chlorovodíkovou a vodou a následně sušen při 110 °C. Dále využit jako nosič nanočástic platiny při výrobě katalyzátoru. Tento katalyzátor vykazoval vynikající katalytickou aktivitu a stabilitu vůči elektrooxidaci metanolu [22].

3.4.3 Sorbenty ke skladování plynů

Hlavním antropogenním produktem přispívajícím ke změně klimatu je emise oxidu uhličitého. Jednou z možností, jak snížit množství tohoto plynu v ovzduší je zpracování organické hmoty metodou HTC, kdy v samotném procesu hydrotermální karbonizace zachycujeme oxid uhličitý do finálního produktu (HTC uhlíku). V opačném případě by se tento plyn dostal do atmosféry. Také je možno výše uvedeným procesem vyrobit sorpční materiály, které však musí splňovat následující kritéria. Musí být nízkonákladové a lehce dostupné, snadno regenerovatelné, mít vysokou selektivitu a sorpční kapacitu pro oxid uhličitý.

Skladování vodíku je v současné době hlavní překážkou ke komerčnímu využití vodíku v palivových člancích, i když byly ověřovány technologie výroby tlakových zásobníků až na 1000 bar, a to v našem regionu (Vítkovice Lahvána). Druhou možností je ověření vhodných sorpčních materiálů jako nosičů ke skladování vodíku, kde v popředí je využití uhlíkatých materiálů. Důvodem je, že jsou levné, dostupné v komerčním měřítku a lze lehce ovlivnit jejich sorpční kapacitu pro ukládání. Vhodné jsou pro to uhlíky s velkým specifickým povrchem (okolo 2000 m.g⁻¹) a póry o velikosti 1 nm [17].

Uhlíků vhodných k sorpci výše zmíněných plynů lze dosáhnout například následujícím postupem, uvedeným ve studii, kde byla zkoumána hydrotermální karbonizace lignocelulózové biomasy (skořápky vlašských ořechů, slupky slunečnicových semínek a pecky oliv) s následnou aktivací pevného produktu pomocí CO₂ a vzduchu. Tento proces probíhal ve 120 ml reaktoru, za použití 100 ml deionizované vody a 5 g biomasy, po dobu 20 hodin při 220 °C. Ze samovolně ochlazeného reaktoru byl vyňat karbonizát, který byl následně propláchnut destilovanou vodou a vysušen při 100 °C. Aktivace pomocí CO₂ probíhala při průtoku plynu 40 ml/min, 850 °C po dobu 30 minut a aktivace pomocí vzduchu při průtoku plynu 100 ml/min, 250 °C po dobu 30 minut. Oba způsoby aktivace produkovaly uhlík s dobře vyvinutou mikrostrukturou. Aktivované uhlíky pomocí CO₂ vykazují vyšší hodnoty měrného povrchu a objemu pórů než materiály připravené aktivací pomocí vzduchu. Takto vyrobený uhlík by bylo možno využít pro skladování plynu [23].

3.4.4 Sorbenty polutantů ze znečištěných vod

Obecný nedostatek vody v České republice se stává z hlediska národního hospodářství jednou ze stěžejních otázek. O to větší důraz se klade na odstraňování těžkých kovů nebo organických znečišťujících látek z vod. Z pohledu současných metod úpravnictví v oblasti odpadních vod se zdá být metoda adsorpce těchto látek cenově výhodná a také vhodná, jelikož se jí dají odstranit jak těžké kovy, tak výše zmíněné organické kontaminanty. Možnost úpravy vody prostřednictvím HTC uhlí lze považovat za levnou a účinnou alternativu k jiným využívaným metodám.

Znečištění vody těžkými kovy je celosvětově považováno za významný problém v životním prostředí. Nepříznivé jsou díky své vysoké toxicitě, biologické neodbouratelnosti s tendencí bioakumulace v potravinovém řetězci. Chrom, nikl, kadmium a olovo jsou některé těžké kovy běžně spojované se znečištěním vody. Koncentrace těchto těžkých kovů v pitné vodě musí být v jednotkách ppm. Adsorpce je nejrozšířenější metodou odstraňování těžkých kovů díky své jednoduchosti a nízkonákladovým sorbentům (aktivní uhlí), které jsou běžně používány kvůli velkému měrnému povrchu, objemu pórů a chemické a tepelné stabilitě. Nicméně je mnohem ekonomičtější použít „zelenější“ sorbent připravený jednodušeji, a právě v tomto ohledu je vhodným kandidátem HTC uhlík. I když prvotně nevykazuje vysokou pórovitost, může jeho aktivací měrný povrch mnohonásobně zvětšit a k vázání kovu dochází prostřednictvím mechanismu výměny iontů.

Pomocí HTC uhlíku lze také odstraňovat organické polutanty. Odstranění těchto polutantů bylo dosaženo jak v dávkovacím reaktoru, který je naplněn HTC uhlíkem, tak například pomocí molekulární filtrace na membráně připravené z uhlíkových nanovláken, připravených hydrotermální karbonizací, a β -cyklodextrinů. Membrána funguje jako ideální molekulární filtr. Lze takto odstranit nejen organická barviva z odpadních vod, ale také například kyselinu fuchsinovou [17].

Touto metodou lze ovšem sorbovat i uranové ionty z vodného roztoku, jak poukazuje následující studie, v níž byla sledována schopnost hydrotermálně vzniklého karbonizátu odstraňovat a získávat U (VI) z vodných roztoků. Při ověřování schopnosti adsorpce uranu z vodného roztoku bylo experimentováno s vlivy různých parametrů, jako jsou pH roztoku, počáteční koncentrace, doba kontaktu, iontová síla a teplota adsorpce. Nejvyšší kapacita sorpce uranu byla zjištěna při počátečním pH 6,0 a kontaktu 50 minut. Karbonizát byl připraven z borového jehličí. Jehličí bylo několikrát promyto deionizovanou vodou, vysušeno při 80 °C a rozdrceno na prášek. Do reaktoru (50 ml) byly poté nasypány 3 g vzniklého prášku + 0,1 g

kyseliny citrónové + 30 ml deionizované vody. Proces probíhal po dobu 16 hodin při 200 °C. Ochlazený reaktor byl vyprázdňen, a poté byl pevný produkt filtrován a promýván deionizovanou vodou, ethanolem a následně vysušen při 60 °C ve vakuové sušárně. S uvedeným materiálem byly provedeny studie adsorpce a desorpce. Z termodynamického hlediska proběhla spontánní adsorpce v endotermickém režimu. Pokusy o odstranění uranových iontů z průmyslových vod se prokázaly jako velmi efektivní. Téměř úplné odstranění U (VI) z odpadní vody obsahující 15 mg/l těchto iontů bylo dosaženo s 2 g uhlíku na 1 litr roztoku. Uhlík s adsorbovanými ionty lze také účinně regenerovat roztokem HCl (0,05 mol/l) [24].

Značným problémem v naší republice je v současné době odstranění z pitných vod zbytků léků a jiných farmaceutických přípravků. Při běžné úpravě nedochází k odstranění výše uvedených komponent, které vyžadují, aby poslední fáze úpravy těchto vod byla právě provedena na filtrech z aktivní hmoty. Samotná analytika takto znečištěných vod, které se vyskytují na území naší republiky asi v 48 % je značně složitá, protože se jedná o řádové stanovení koncentrace organických komponent na čtvrtém desetinném místě. Důsledkem používání těchto vod jsou anomálie, které lékaři pozorují na současné populaci, a to například růst prsů u mužů nebo snížení mobility spermií v reprodukčním věku.

3.4.5 Čidla

Objevení možné aplikace uhlíkových nanomateriálů v elektrochemických čidlech vedlo k výrobě uhlíkatých nanotrubiček, krystalického diamantu a diamantu podobných uhlíků ve velkém měřítku. Zanedlouho bude možné využít i náročných vlastností nových uhlíkatých materiálů pro vývoj nových aplikací pro chemická čidla. Mezi těmito novými uhlíkatými materiály hrají důležitou roli také materiály připravené pomocí hydrotermální karbonizace, protože jsou levné, mají různorodé chemické vlastnosti a lze je snadno kombinovat s anorganickými nanočásticemi [17].

3.4.6 Bioaplikace

V posledních letech byl zaznamenán nebývalý růst ve výzkumu a aplikacích v oblasti nanověd a nanotechnologií. Stále roste optimismus využití nanotechnologií v medicíně, který by přinesl významný pokrok v diagnostice a léčbě onemocnění, a především v distribuci léků na konkrétní místa, výrobě biokompatibilních materiálů nebo vizualizaci biologických procesů. Nicméně je třeba překonat řadu výzev ať už je to využití nanotechnologie k lepšímu pochopení patofyziologického základu onemocnění, přinesení sofistikovanější diagnostiky či poskytnutí

lepší terapie. Mezi nanomateriály pro výše uvedené aplikace byly studovány nanotrubičky a fullereny, ale nedávné studie poukazují také na nepříznivé účinky a toxicitu nanomateriálů. Proto je nezbytné najít nové netoxické alternativy. V poslední době také vědci začali zkoumat aplikovatelnost HTC uhlíků v medicínských aplikacích jako je distribuce léků a vizualizace biologických procesů.

Ideální uhlíkatý nosič pro cílovou distribuci léků by měl mít dostatečně silné adsorpční účinky pro dané léky a schopnost uvolnit léčivo v místě, ve kterém je třeba tento lék aplikovat kvůli účinnosti léčby, ale jeho takzvané „trosky“ by neměly vyvolávat negativní dopad pro danou buněčnou tkáň. Těchto vlastností lze dosáhnout u uhlíkatých nanotrubiček vhodnými povrchovými modifikacemi. I přes jejich jedinečné fyzikálně-chemické vlastnosti není možné tyto nanouhlíky použít, kvůli již výše zmíněné toxicitě pro živé organismy. Pokud bychom však dokázaly vyrobit nanotrubičky pomocí hydrotermální karbonizace z biomasy, měly by být méně toxické. Při výrobě se však nemusí jednat pouze o nanotrubičky, ale vhodným nosičem by mohl být i aerogel.

Vývoj cílených kontrastních prostředků, jako jsou fluorescenční sondy, umožnil selektivní sledování specifických biologických procesů a událostí jak v živých, tak v životaschopných systémech se zlepšenými detekčními limity, zobrazováním a schopností indikace funkčnosti procesu. Tyto kontrastní látky se stávají oporou moderních léčiv a biologických výzkumů. Očekává se, že výroba luminiscenčních nanočástic s multifunkčními vlastnostmi bude hlavním krokem při vývoji nové generace terapeutických, diagnostických a zobrazovacích technologií. Hydrotermální karbonizace se ukázala jako vhodná technika pro výrobu malých luminiscenčních uhlíkových nanočástic.

Polovodičové kvantové tečky jsou nejrozšířenější fluorescenční nanočástice. Vykazují silnou a dlouhodobou fluorescenci, vysokou fotostabilitu, široké excitační spektrum a úzká a laditelná emisní spektra. Avšak uvolňování těžkých kovů z těchto uhlíkatých materiálů vede k cytotoxicitě a jejich environmentální vliv omezuje výše popsané využití [17].

3.4.7 Půdní aditivum

Myšlenka aplikace karbonizovaných materiálů do půdy pro zvýšení úrodnosti pochází především z výzkumu půdy zvané „terra preta“. Tato půda vznikla v povodí Amazonky před nejméně 3000 lety. Původní obyvatelé zde přidávali dřevěné uhlí do půdy ke zlepšení úrodnosti, jelikož půda byla neplodná. Tato půda zůstává velmi úrodná až do dnes prakticky bez použití hnojiv. Tímto způsobem by se tedy dala zvýšit úrodnost půd pomocí HTC uhlíku. Je však nutné

experimentálně prozkoumat dlouhodobou stabilitu při aplikaci do půdy. K tomuto využití však vede ještě dlouhá cesta s velkým množstvím neznámých [17].

Ve spojení s tímto využitím byla provedena řada studií zabývajících se využitím HTC uhlíku jako půdního aditiva. Jednou z nich je studie pojednávající o HTC uhlíku jako o dobrém kandidátovi pro částečnou nebo úplnou náhradu rašeliny, kvůli své schopnosti sekvestrovat skleníkové plyny. Jako výchozí odpad byly použity odpadní pivovarnické kvasnice. Výchozí materiál měl obsah sušiny 12 %. Hydrotermální karbonizace byla prováděna při 220 °C po dobu 12 hodin při tlaku 20 - 24 barů. Nebyly použity žádné katalyzátory nebo jiné přísady. V prováděném výzkumu byl zjištěn pozitivní vliv uhlíku na agregaci půdy, ale také nepříznivý vliv na zdraví rostlin, jelikož se objevovaly nekrózy na listech a plísňové choroby na kořenech. Je tedy třeba provést více analýz za použití vhodných parametrů procesu a surovin [25].

3.4.8 Pevné palivo

Hydrotermální karbonizace různých odpadních toků se ukázala jako potencionální alternativa pro výrobu pevného paliva z obnovitelných zdrojů. Tlak na snižování produkce skleníkových plynů způsobil přehodnocení stávajících přístupů a podnítil rozvoj výroby HTC uhlíku jako alternativy k obnovitelným zdrojům. V současné době pochází, například ve Spojených státech, méně než 1 % celkové energie z odpadních zdrojů, zahrnujících biogenní směsný pevný odpad, skládkový plyn, odpadní kaly, zemědělské vedlejší produkty a jiný pevný, kapalný či plynný odpad z biomasy.

Je nutné zmínit, že důležitou výhodou HTC procesu je produkce homogenního vysoce stabilizovaného uhlí z heterogenního organického odpadu, čímž se zlepšuje manipulace, transport, skladování a zvyšuje se jeho potencionální využití jako obnovitelného zdroje energie. Předpokládá se, že by se tento HTC uhlík mohl využít jako tuhé palivo v procesu spalování. Prostřednictvím hydrotermální karbonizace se energetická hodnota odpadu zvyšuje až o 40 %. HTC uhlík má srovnatelnou energetickou hodnotu jako hnědé uhlí a s technologickou náročností HTC procesu tato energie roste [17].

Následující experiment ukazuje, že idea využití HTC uhlíku jako pevného paliva není utopická. Byl využit proces hydrotermální karbonizace k přeměně Rdestu světlého (*Potamogeton lucens*) na HTC uhlík, který lze využít jako palivo. Rdest světlý je vodní rostlina rostoucí při hladině vyskytující se na vodních plochách na většině území Evropy. Tato rostlina je považována za plevel a ročně se jí odstraní tuny z vodních ploch po celém světě.

Před procesem byly rostliny sušeny na slunci 3 - 4 dny, a poté rozemlety na velikost 0,25 – 4 mm. HTC proces byl proveden ve vysokotlakém reaktoru s aditivy i bez aditiv při teplotách 240 – 320 °C a době zdržení 10 - 40 minut a poměru (biomasa/voda) 1:4 a 1:12. Karbonizace byla provedena s chemickými aditivy i bez nich - kyselina octová (1 ml 1M kyseliny), KOH (3 hm. % vsádky) a Na₂CO₃ (0,5 hm. % vsádky). Tímto procesem bylo vyrobeno středně kvalitní palivo [26].

4 Příprava grafenu

Grafen je velmi speciální materiál, protože má tu výhodu, že je vodivý a průhledný. Průhlednost materiálu obvykle závisí na jeho elektronických vlastnostech. Za normálních podmínek se však průhlednost a vodivost vzájemně vylučují. Grafen je také velmi flexibilní a je schopen za specifických podmínek odolat vysokému namáhání. Díky těmto vlastnostem se stal grafen velmi atraktivním materiálem pro výrobu flexibilních elektronických zařízení, jako jsou například dotykové obrazovky. Proto je vyvíjeno velké úsilí k nalezení snadné přípravy grafenu o požadovaných vlastnostech [27].

Existuje mnoho způsobů, jak syntetizovat nebo izolovat grafen. Grafen může být v podobě malých vloček, velkých plátů či v roztoku. V podstatě existují dva hlavní přístupy k přípravě grafenu. Jedním z nich je oddělení grafenu z již existujících grafitových krystalů (exfoliace) a druhou je růst grafenové vrstvy na povrchu substrátu. Tyto dva směry nevylučují možnost přípravy grafenu i jinými metodami, které uvádí odborná literatura [27], [28].

4.1 Mechanická exfoliace

Mechanická exfoliace se zdá být nejvzácnější a nejvýznamnější při výrobě jednovrstevného grafenu. Jedná se o mechanické „odlupování“ vrstev grafenu z grafitu [29].

4.1.1 Metoda „lepící pásky“

Při této mikromechanické exfoliační metodě dochází k oddělování grafenu od krystalu grafitu pomocí lepící pásky. Po sejmutí pásky z krystalu grafitu zůstává na pásce vícevrstevný grafen. Tuto pásku přelepíme další páskou a tu opět sejmeme. Předchozí krok několikrát opakujeme. Poté je páska připevněna k podkladu a lepidlo je rozpuštěno pomocí acetonu. Získané vločky se značně liší velikostí a tloušťkou, kde se rozměry pohybují od nanometrů až po několik desítek mikrometrů. Je velmi obtížné touto metodou získat větší množství grafenu. Avšak kvalita tohoto grafenu je velmi vysoká a s téměř žádnými vadami [27].

4.1.2 Exfoliace v „mixéru“

Metoda spočívá ve vysokorychlostním mixování práškového grafitu v roztoku vody a povrchově aktivní látky. Výroba grafenu touto metodou byla provedena dle následujícího postupu. Nejdříve byla připravena směs vody a povrchově aktivní látky (4,5 litru) a ta byla následně převedena do laboratorního vysokorychlostního mixéru. Do mixéru byl vsypán

práškový grafit (50 mg.ml^{-1}), který byl mixován po dobu 20 minut při 4500 otáčkách za minutu. Vzniklá pěna na povrchu byla sejmuta a podrobena filtraci a následnému usušení. Výtěžkem exfoliace bylo velké množství vysoce kvalitního grafenu obsahujícího i jednovrstvý grafen. Podle výzkumníků se jedná o nejrychlejší metodu přípravy grafenu bez vad [30].

4.2 Chemická exfoliace

Tento typ exfoliace je jednou z nejvhodnějších metod syntézy grafenu. Cestou chemické exfoliace se připravuje grafen pro polymerní kompozity, skladování energie a průhledné vodivé materiály [29].

4.2.1 Disperze grafitu

Grafen může být také připraven v kapalně fázi. Touto metodou lze navýšit produkci grafenu. Nejvhodnější by bylo rozptýlit grafit v organickém rozpouštědle, které by mělo téměř stejnou povrchovou energii jako grafit, abychom dosáhli snížení energetické bariery, kterou je třeba překonat, aby bylo možné oddělit vrstvy grafenu od krystalu grafitu. Roztok se následně podrobí ultrazvuku po dobu několika desítek až stovek hodin. Po homogenizaci je třeba roztok odstředit, abychom se zbavili vícevrstevných vloček. Ve srovnání s mikromechanickou exfoliací je kvalita získaných grafenových vloček velmi vysoká. Velikost těchto vloček je však velmi malá a nelze ji kontrolovat. Na druhou stranu není tato metoda obtížná a umožňuje přípravu velkých množství grafenu [27].

4.2.2 Exfoliace oxidů grafitu

Princip exfoliace v kapalně fázi lze také použít k odlupování oxidu grafitu. Oxid grafenu hydrofilní a lze ho rozpustit ve vodě pomocí ultrazvuku či míchání. Po následném odstředění musí být oxid grafitu redukován tepelnými nebo chemickými metodami. Bylo ověřeno, že není možné se zcela zbavit veškerého kyslíku a ve skutečnosti zůstává atomový poměr C/O asi 10. Tato metoda je složitější než obyčejná exfoliace v kapalně fázi. Výroba oxidu grafitu vyžaduje použití několika chemikálií mající oxidační charakter (například KMnO_4 nebo H_2O_2). Tímto způsobem však také vyrábíme méně kvalitní grafen než u klasické exfoliace v kapalně fázi, nicméně i oxid grafenu může být požadovaným produktem. Například oxid grafenu modifikovaný Ca a Mg ionty tvoří velmi elastický grafenový papír [27].

4.2.3 Ultrazvuk

Grafen lze připravit také pomocí ultrazvuku směsi vody a dimethylformamidu (1:9) s práškovým grafitem. Tímto procesem lze dosáhnout převážně jednovrstvého grafenu [29].

4.2.4 Elektrochemická exfoliace

Syntéza grafenu probíhá pomocí grafitové tyče (anoda) a platinového drátu (katoda) připojených na zdroj napětí a ponořených v roztoku kyseliny (H_2SO_4 , H_3PO_4 nebo $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) sloužícím jako elektrolyt. Průchodem proudu se mění barva elektrolytu z bezbarvé na černou v důsledku vznikajících grafenových vloček. Následně je možné podrobit „zčernalý“ elektrolyt ultrazvuku, filtrovat, promývat deionizovanou vodou a sušit [31].

4.3 *Růst na povrchu substrátu*

Zcela jiný přístup k získání grafenu je jeho „pěstování“ přímo na povrchu substrátu. Velikost vznikajících vrstev není závislá na původním krystalu grafitu. Vstupní uhlík (grafit) může být již v substrátu, na kterém výsledná vrstva vyroste nebo ho lze přidat jako v případě chemické parní depozice [27].

4.3.1 Epitaxiální růst

Grafen může být připraven jednoduchým zahříváním a ochlazováním krystalů SiC. Výsledky jsou závislé na použitých parametrech, jako je teplota, rychlost ohřevu nebo tlak. Pokud dosáhneme vysoké teploty a tlaku může dojít k nárůstu nanotrubíček namísto požadovaného grafenu. Také povrch niklu má velmi podobnou krystalickou mřížku jako grafen. Při použití metody difúze niklu dojde ke kondenzaci tenké vrstvy niklu na krystalu SiC. Po zahřátí uhlík difunduje vrstvou niklu a tvoří grafenovou nebo grafitovou vrstvu v závislosti na rychlosti ohřevu. Takto produkovaný grafen je mnohem snadněji oddělitelný, než grafen rostoucí čistě na krystalu SiC bez použití niklu [27].

4.3.2 Chemická parní depozice (CVD)

Tato metoda je založena například na vystavení niklového substrátu plynné sloučenině. Tyto sloučeniny se rozkládají na povrchu substrátu a způsobují růst tenkého filmu grafenu, přičemž se vedlejší produkty odpařují. Takto může grafen růst například na niklovém plátu nebo vrstvě na jiném nosiči při vystavení plynné směsi obsahující vodík, metan a argon

při teplotách okolo 1000 °C. Metan se rozkládá na povrchu tak, že se vodík odpaří a uhlík difunduje do niklu. Po ochlazení v argonové atmosféře roste grafenová vrstva. Tloušťka této vrstvy závisí na tloušťce niklu, což nám umožňuje ovlivňovat tloušťku výsledné grafenové vrstvy. Také lze namísto niklu použít měď čímž docílíme jednovrstvého grafenu s méně, než pěti procentním výskytem vícevrstevných oblastí což může být způsobeno nízkou rozpustností uhlíku v mědi. Optické a elektrické vlastnosti grafenu připraveného touto metodou jsou výborné. Metoda je jednoduchá a lze dosáhnout velkého výtěžku [27].

4.4 Pyrolýza

Jedná se o pyrolýzu sodíku a ethanolu v molárním poměru 1:1 (2 g sodíku a 5 ml ethanolu) při 220 °C po dobu 72 hodin a výsledný produkt je promýván deionizovanou vodou (100 ml). Suspenze se dále vakuově filtruje a suší při 100 °C po dobu 24 hodin. Syntézou vzniká grafen o velikosti vloček až 10 μm [32].

5 Experimentální část

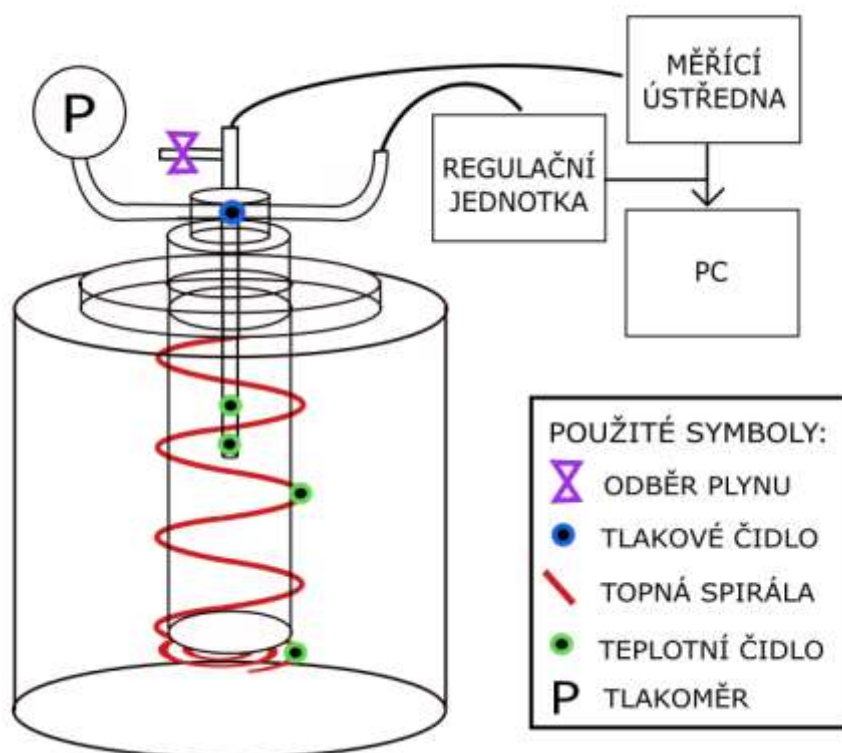
Experimentální část sestává ze dvou částí. Byly připravovány HTC uhlíky z vybraných odpadu uvedených níže, které byly následně hodnoceny na základě vybraných vlastností. Byl také připravován grafen pomocí níže popsaných metod.

5.1 Hydrotermální karbonizace

Proces hydrotermální karbonizace probíhal v ocelovém vytápěném reaktoru obaleném tepelnou izolací a pláštěm uzavřeném hlavou reaktoru, která je opatřena průchodem opatřením tlakovým ventilem a sondou umožňující měření tepelných režimů v autoklávu. Hlava autoklávu se upíná k tělu reaktoru vysokotlakými šrouby a reaktor je opatřen speciálním měděným těsněním, které bylo žíháno před každým použitím.

5.1.1 Schéma hydrotermální jednotky

Na obrázku lze vidět jednoduché schéma (obrázek č. 17) hydrotermální jednotky, regulační jednotky, měřicí ústředny a osobního počítače sloužícího k zápisu průběhu teplot a tlaku. Ze záznamu průběhu teploty a tlaku v čase byly sestrojeny grafy (příloha č.1 – 9).



Obrázek č. 17 – Schéma hydrotermální jednotky.

5.1.2 Průběh procesu

Do reaktoru (viz obrázek č. 18) byla kvantitativně převedena daná navážka vzorku spolu s vypočteným množstvím destilované vody s, anebo bez přídavku aditiva. Přídavek aditiva závisel na druhu zpracovávaného vzorku. U všech vzorků byla jako aditivum použita kyselina citrónová, kromě vzorku CUN 1212/1. Kyselina citrónová byla použita z hlediska jejího termického rozkladu s minimálním ovlivnění analytických výsledků produktů.



Obrázek č. 18 – Reaktor využívaný k HTC procesu a regulační a měřicí jednotka.

Následně byla na reaktor nasazena hlava reaktoru a jako těsnění bylo použito vyžíhané měděné těsnění. Hlava byla k reaktoru přitažena pomocí momentového klíče osmi šrouby. Po dokonalém uzavření reaktoru bylo třeba jej propojit s regulační a měřicí jednotkou. Obě tyto jednotky byly také připojeny k počítači, který sloužil jako záznamová jednotka. Poté bylo měření zahájeno.

Proces probíhal v podkritickém režimu z důvodu modelování „využití odpadního tepla“, a při kterém vzniklá pára neměla korozivní vlastnosti jako by tomu bylo v režimu nadkritickém. Nadkritický režim vyžaduje mimořádně odolné slitiny oceli, které jsou pro běžný provoz finančně náročné. Procesní teploty se tedy pohybovaly v okolí 200 – 300 °C a proces probíhal ve 2 hodinových nebo 5 hodinových cyklech.

Po ukončení procesu byl reaktor odpojen od regulační a měřicí jednotky a ponechán samovolnému ochlazení na pokojovou teplotu. Po docílení pokojové teploty byl odebírán reprezentativní vzorek plynu do plynové vzorkovnice. Poté byl zbytek plynu z reaktoru evakuován samovolným tlakem a po uvolnění šroubů a propojovacích kabelů byla sejmuta hlava reaktoru. Následně byl jak kapalný, tak tuhý obsah převeden do dostatečně velké kádinky

k dalšímu zpracování. Reaktor byl po každém použití pečlivě vyčištěn za pomoci rotačních kartáčů upnutých k elektrické vrtačce, textilních smotků a na závěr vysavačem.

5.1.3 Zpracované vzorky

Následující tabulka obsahuje vybrané odpady, pracovní označení a procesní podmínky hydrotermální karbonizace. Množství vsádky, poměr vzorku, vody a katalyzátoru byly odvozeny od praktických zkušeností obsažených v řešerských člancích.

Tabulka č. 1 – Přehled vzorků, procesních podmínek a vsádek.

Pracovní označení	Vzorek	Procesní podmínky		Vsádka			Příloha č.
		Teplota (°C)	Čas (h)	Vzorek (g)	H ₂ O (ml)	C ₆ H ₈ O ₇ (g)	
PE 2401	PE sáček *	295	5	37	100	1,1	1
GO 0905	odpad z menzy	250	5	37	100	1,1	2
ŘNV 2905	výlisky řepky	295	5	37	100	1,1	3
VIAOL 2308	drť pecek oliv	220	5	37	150	1,1	4
LP 2408	lněné pokrutiny	220	2	37	100	1,1	5
K2 2808	zahuštěný kal z ČOV	220	2	37	100	1,1	6
KAV 0409	kávová sedlina	220	2	37	100	1,1	7
OZV 1209	směs ovoce a zeleniny	220	2	37	100	1,1	8
CUN 1212/1	cukr + naftalen **	165	5	213	100	-	9

* Polyethylenový sáček byl nejdříve ozonizován až poté byl podroben HTC procesu.

** Ke 213 gramům cukru bylo přimícháno 0,3 gramu naftalenu.

5.1.4 Příprava vzorků

Veškeré vzorky, které viditelně vykazovaly značný obsah vody (viz obrázek č. 19), byly před hydrotermální karbonizací vysušeny v sušárně při 105 °C do konstantní hmotnosti, abychom měli přehled o dalším ovlivnění následnou úpravou vzorku.



Obrázek č. 19 – Zahuštěný kal z čistírny odpadních vod.

Pokud měl vzorek velikost částic větší než 0,5 cm, tvořil hrudky či byl jinak nehomogenní, bylo třeba jej homogenizovat za pomoci laboratorního vibračního mlýnu. Vzorek byl mlet do jemné, pudrovité struktury (viz obrázek č. 20), pokud to bylo možné, aby bylo docíleno co nejvyšší homogenity.



Obrázek č. 20 – Vysušený a namletý vzorek K2 2808.

5.1.5 Získání produktů

Plynná fáze byla odebrána z reaktoru těsně před jeho otevřením do plynové vzorkovnice. Pevnou fázi bylo třeba oddělit od kondenzátu za pomoci filtrace. Filtrační koláč obsahující pevný produkt byl následně sušen do konstantní hmotnosti a převeden do vzorkovnice pro pevný produkt. Filtrát byl kvantitativně převeden do vzorkovnice, která byla stejně jako vzorkovnice s pevným produktem označena pracovním označením.

5.2 Analýza pevného produktu

Elementární, termogravimetrické i kalorimetrické stanovení bylo provedeno v laboratoři společnosti Enviform (Třinec). Strukturní analýza pomocí elektronové mikroskopie byla provedena v Centru podpory inovací (CPI) VŠB – TU Ostrava.

5.2.1 Elementární analýza

Touto analýzou byl stanoven procentuální obsah uhlíku (C), vodíku (H), dusíku (N) a síry (S) v analytickém vzorku připraveného HTC uhlíku. Analýza byla provedena podle příslušných norem ke stanovení výše uvedených prvků. Reprezentativní analytický vzorek byl připraven sušením na vzduchu a poté provedena úprava velikosti částic na 0,2 mm. Samotná elementární analýza probíhala na přístroji Elementar vario Macro (obrázek č. 21).



Obrázek č. 21 – Elementární analyzátor firmy Elementar.

5.2.2 Termogravimetrické stanovení

Termogravimetrickým stanovením byla stanovena vlhkost, popel a množství prchavé hořlaviny ve vzniklém pevném produktu z HTC procesu. Všechna tato stanovení byla provedena v muflové laboratorní peci OMEGALUX; LMF – 3550 (obrázek č. 22) a úbytek hmotnosti byl sledován pomocí externích laboratorních vah. Vlhkost (obsah vody) ve vzorků byla stanovena podle normy ČSN 44 1377. Obsah prchavé hořlaviny byl stanoven podle normy ČSN ISO 562. Obsah popela bylo stanoveno podle normy ČSN ISO 1171 [33], [34], [35].

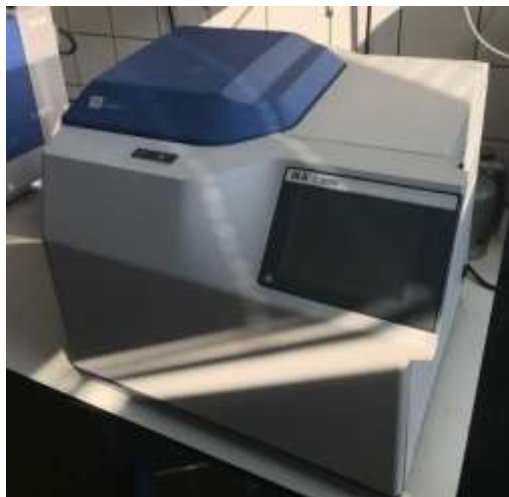


Obrázek č. 22 – Muflová laboratorní pec.

5.2.3 Kalorimetrické stanovení

Pomocí kalorimetrického stanovení bylo zjištěno spalné teplo a výhřevnost vzniklých pevných produktů. Stanovení bylo provedeno kalorimetrem IKA C6000 (obrázek č. 23). Spalné teplo je teplo (množství tepla) uvolněné dokonalým spálením měrné jednotky materiálu, za předpokladu ochlazení spalin na 0 °C a zkondenzování veškeré vodní páry vzniklé

spalováním. Výhřevnost je naopak množství tepla uvolněného při dokonalém spálení měrné jednotky materiálu, za předpokladu ochlazení spalin na 0 °C, přičemž vodní pára nekondenzuje, ale zůstane ve spalinách jako pára. Hodnota spalného tepla je vždy větší nebo shodná s hodnotou výhřevnosti.



Obrázek č. 23 – Kalorimetr IKA C6000.

5.2.4 Mikroskopická analýza

Mikroskopická analýza byla provedena za pomoci skenovacího elektronového mikroskopu Quanta 450FEG (obrázek č. 24) za vysokého vakua. Jako zdroj elektronového svazku sloužil autoemisní elektronový zdroj. Zdroj má katodu z monokrystalu wolframu, ze které se vlivem silného elektrického pole poblíž katody uvolňují elektrony. Mikroskopování bylo prováděno v režimech BSE a SE. V režimu BSE jsou detekovány elektrony z původního elektronové svazku odražené od mikroskopovaného vzorku. V režimu SE jsou naopak detekovány elektrony sekundární („vyražené“ ze vzorku elektronovým svazkem). Režim BSE umožňuje sledovat chemické složení preparátu a režim SE jeho povrch.



Obrázek č. 24 – Skenovací elektronový mikroskop Quanta 450FEG.

Příprava mikroskopického preparátu (obrázek č. 25) spočívala v nalepení uhlíkové oboustranně lepící „nálepky“ ve tvaru kolečka na terčík. Pokud bylo třeba, HTC uhlík byl upraven v třecí misce. Poté bylo minimální reprezentativní množství nejjemnější frakce vysušeného vzorku naprášeno na zbývající stranu oboustranně lepícího uhlíkového kolečka. Před vložením preparátu do mikroskopu bylo třeba odstranit přebytečné množství špatně ulpělého vzorku pomocí stlačeného vzduchu.



Obrázek č. 25 – Naprášený vzorek připravený k mikroskopování.

5.3 Analýza plynného produktu

Plyn vzniklý při HTC procesu byl analyzován pomocí plynové chromatografie na Institutu environmentálních technologií (IET) VŠB – TU Ostrava.

5.3.1 Plynová chromatografie

Analýza plynného produktu byla provedena za pomoci plynové chromatografie na plynovém chromatografu HP 5890 Series II (viz obrázek č. 26) vybaveném plamenovým ionizačním a tepelně vodivostním detektorem. Separace složek plynného produktu probíhala v náplňové koloně značky ShinCarbon (dlouhá 2 metry). Vzorek byl dávkován pomocí injekční stříkačky přes pryžové septum.



Obrázek č. 26 – Plynový chromatograf HP 5890 Series II.

5.4 Analýza kapalného produktu

Kapalným produktům byla věnovaná jen minimální pozornost, i přesto že byly odebírány a tezaurovány. Vzhledem ke skutečnosti, že rozborů těchto látek jsou značně analyticky složité, finančně náročné a vyžadují jak příslušnou přístrojovou techniku, tak odborně školeného pracovníka.

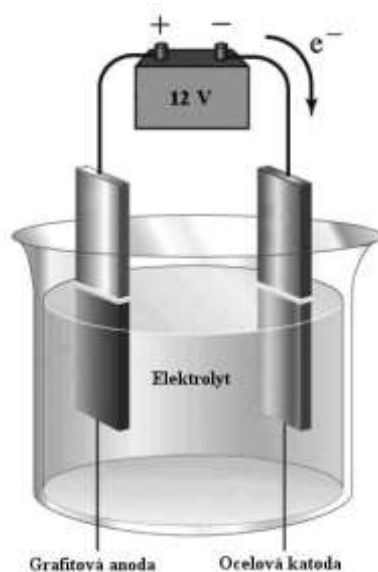
5.5 Příprava grafenu

Grafen byl připraven v laboratorních podmínkách námi vybranými metodami. V závislosti na metodě přípravy vznikala různá uskupení grafenu, která byla následně mikroskopována.

5.5.1 Elektrochemická exfoliace

Grafen byl připraven exfoliací grafitu. Byla sestavena aparatura (obrázek č. 27) sestávající z grafitové a ocelové elektrody připojených na zdroj napětí (12 V). Elektrody byly ponořeny do 0,1 M roztoku Na_2SO_4 (elektrolyt). Po spuštění procesu bylo možné sledovat odlupování malých vloček grafenu z grafitové elektrody, které následně sedimentovaly na dně

nádoby s elektrolytem. Proces byl ukončen po úplném „rozpuštění“ grafitové elektrody. Grafitové vločky byly dále filtrovány a promývány destilovanou vodou a následně sušeny v laboratorní sušárně při 105 °C.



Obrázek č. 27 – Schéma elektrochemické exfoliace

5.5.2 Ozonizace

Bylo odváženo určité množství práškového grafitu a kvantitativně převedeno do laboratorní promývačky (probublávačky) s již připraveným množstvím destilované vody (obrázek č. 28). Příprava grafenu probíhala ve dvou opakujících se fázích. Nejdříve běžela fáze ozonizace a poté byla suspenze umístěna do ultrazvukové lázně (druhá fáze procesu). Jedna fáze vždy trvala 20 minut až do uplynutí 7 hodin (420 minut). Poté byl roztok filtrován přes filtrační papír označený „modrou páskou“ a sušen.



Obrázek č. 28 – Laboratorní promývačka (probublávka).

5.5.3 Drcení

K suspenzi práškového grafitu v destilované vodě byla přidána 1 kapka saponátu. Roztok byl poté převeden do kuchyňského mixéru a mixován po dobu 3,5 hodiny. Po sejmutí víka byla sbírána vzniklá pěna obsahující vločky grafenu. Pěna byla následně filtrována přes filtrační papír označený „modrou páskou“ a sušena.

5.5.4 Termický rozklad cukru

Na nehořlavou podložku byla vytvořena hromádka popela, do které byl vyhlouben důlek. Do důlku byla nasypána směs sacharózy ($C_{12}H_{22}O_{11}$) a hydrogenuhličitanu sodného ($NaHCO_3$) v poměru 9:1. Popel v blízké oblasti směsi byl ovlhčen 15 ml etanolu, který byl poté zapálen. Teplo vznikající hořením etanolu karamelizuje sacharózu a rozkládá hydrogenuhličitan sodný za vzniku oxidu uhličitého. Karamel na vzduchu tuhne a oxid uhličitý ho nadnáší za vzniku „hada“ (viz obrázek č. 29). Následně byl vzorek pracovním postupem upraven a připraven k optickému rozboru na elektronovém mikroskopu.



Obrázek č. 29 – Útvar vzniklý termickým rozkladem cukru v přítomnosti jedlé sody.

6 Vyhodnocení výsledků

Výsledky analýz produktů z HTC experimentů jsou interpretovány ve formě tabulek, obrázků a grafů. Odlišné hodnoty různých parametrů vzorků byly vzájemně porovnávány a odůvodňovány. Také byly hodnoceny připravené grafeny ze strukturního hlediska za pomoci skenovacího elektronového mikroskopu.

6.1 Hodnocení vlastností pevného produktu

Z tabulky níže lze odečíst hodnoty jak z termogravimetrického, kalorimetrického, tak elementárního stanovení pro reprezentativní analytické vzorky zkoumaných pevných produktů. Také je zde uvedeno množství výsledného pevného produktu (výtěžek), jehož hodnota byla ve většině případů získána po oddělení od kapalného produktu filtrací a následném vysušení do konstantní hmotnosti.

Tabulka č. 2 – Tabulka hodnot z analýzy pevného produktu.

Pracovní označení	Výtěžek (g)	W	A	Q _s	Q _i	V	Elementární analýza			
							C	H	N	S
PE 2401	34,39	0,70	5,25	41,89	39,12	-	80,41	12,62	0,06	0,03
GO 0905	13,55	2,20	21,26	26,67	25,33	-	63,47	5,91	3,79	0,12
ŘNV 2905	12,33	1,90	16,28	29,98	28,61	-	68,26	6,08	4,62	0,16
VIAOL 2308	23,40	17,50	7,75	20,82	19,57	20,06	52,78	3,77	1,44	0,08
LP 2408	14,70	2,90	11,04	26,78	25,38	-	62,45	6,11	4,97	0,18
K2 2808	26,43	2,50	31,21	10,62	9,89	12,53	25,99	3,08	2,39	0,70
KAV 0409	24,04	8,20	6,19	26,71	25,17	-	64,71	6,15	2,90	0,19
OZV 1209	16,89	3,70	12,09	25,03	23,75	-	61,23	5,46	2,58	0,20
CUN 1212/1	*	2,90	1,29	22,02	20,85	33,87	59,03	5,05	0,08	0,05

Kde:

W ... obsah vlhkosti v analytickém vzorku (hmot. %),

A ... obsah popela v analytickém vzorku (hmot. %),

Q_s ... spalné teplo analytického vzorku (MJ.kg⁻¹),

Q_i ... výhřevnost analytického vzorku (MJ.kg⁻¹),

V ... obsah prchavé hořlaviny v analytickém vzorku (hmot. %),

C ... obsah uhlíku v analytickém vzorku (hmot. %),

H ... obsah vodíku v analytickém vzorku (hmot. %),

N ... obsah uhlíku v analytickém vzorku (hmot. %),

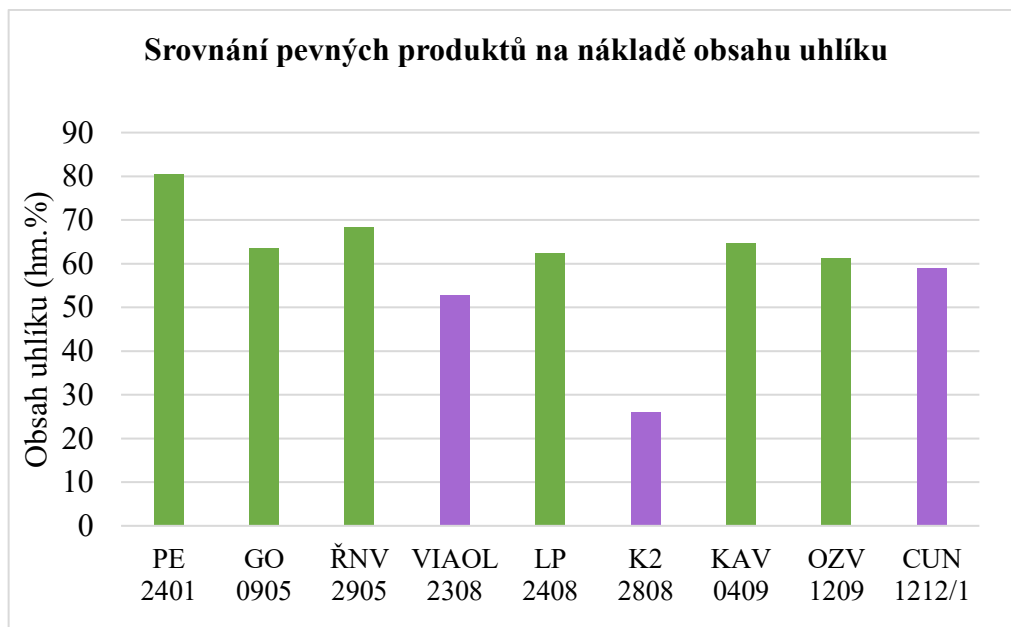
S ... obsah síry v analytickém vzorku (hmot. %).

*U vzorku CUN 1212/1 (cukr a naftalen) nebyl zjišťován výtěžek, jelikož se jednalo o směs čistých látek. Tento vzorek byl zpracováván z důvodu zajímavé struktury vznikajícího pevného produktu (viz obrázek č. 30). Vzniklý produkt, při pohledu z blízka, připomínal „bublínkovou čokoládu“ s velmi malými dutinkami.



Obrázek č. 30 – Foto vzniklého pevného produktu ze vzorku CUN 1212/1.

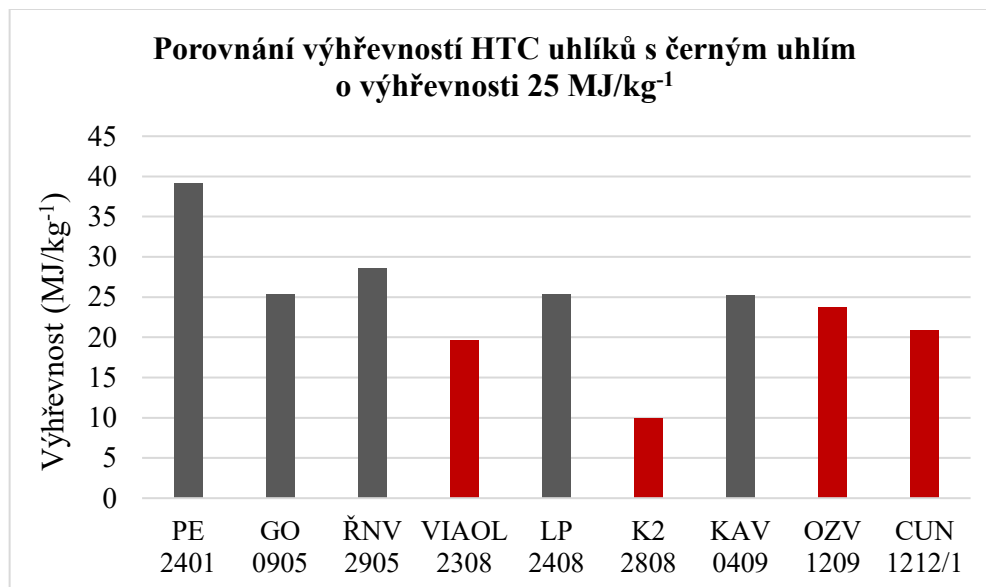
Z hlediska vlhkosti pevných produktů je výrazně v popředí vzorek VIAOL 2308. Nejvyšší hodnoty popela mají vzorky K2 2808 (kal z ČOV), GO 0905 (odpad z menzy) a ŘNV 2905 (výlisky řepky). Elementární analýza potvrdila, že majoritní složkou všech pevných produktů byl uhlík.



Graf č. 1 – Srovnání pevných produktů na základě obsahu uhlíku.

Zelenou barvou jsou v grafu č. 1 znázorněny vzorky u nichž byl obsah uhlíku v pevném produktu vyšší než 60 hmotnostních %. Fialovou barvou jsou naopak znázorněny vzorky, u nichž nepřesáhl obsah uhlíku zmíněných 60 hm. %. Nejvíce uhlíku obsahovaly vzorky PE

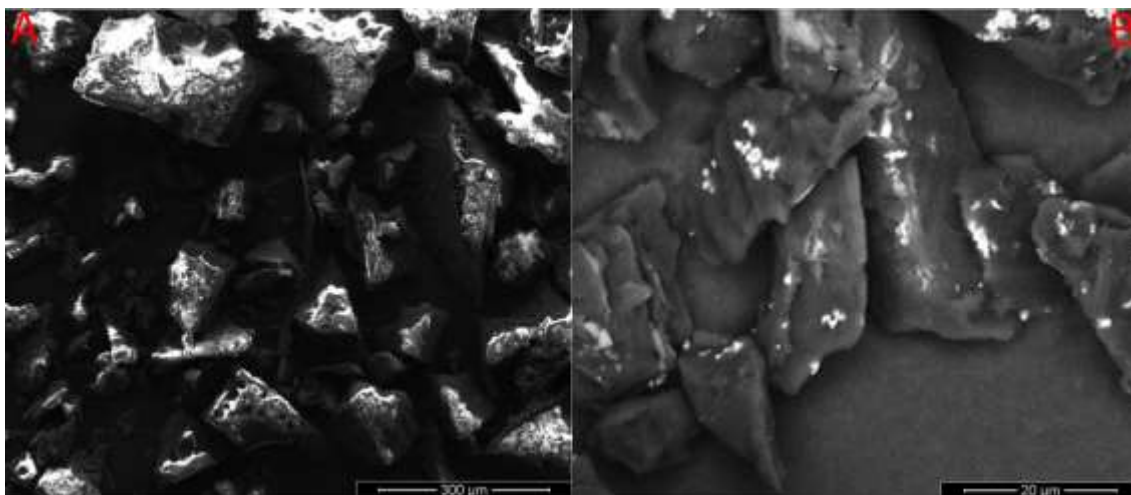
2401 (ozonizovaný polyethylenový sáček) a ŘNV 2905 (výlisky řepky). Nad hodnotou 60 hm. % obsahu uhlíku se dále nacházely vzorky KAV 0409 (kávová sedlina), GO 0905 (odpad z menzy) a LP 2408 (lněné pokrutiny). Nejméně uhlíku obsahoval pevný produkt připravený ze zahuštěného kalu z čistírny odpadních vod (K2 2808).



Graf č. 2 – Srovnání výhřevnosti černého uhlí s výhřevnostmi pevných produktů.

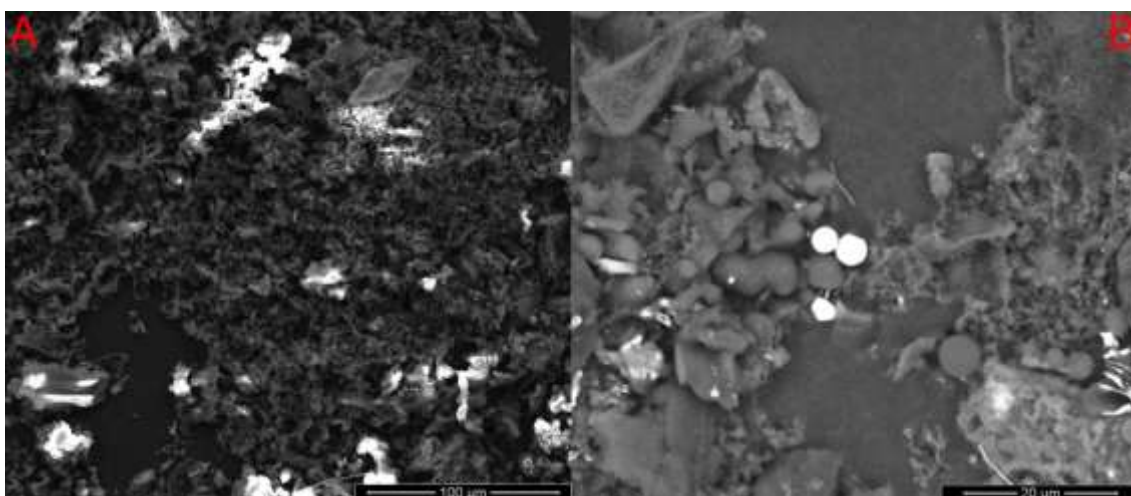
Šedou barvou jsou v grafu č. 2 vyznačeny pevné produkty vzorků, které mají výhřevnost vyšší než 25 MJ/kg⁻¹ a červenou barvou jsou vyznačeny vzorky, které této hodnoty výhřevnosti nedosahují. Z grafu je zřejmé, že nejvyšší výhřevnost měl HTC uhlík vzorku PE 2401 (ozonizovaný polyethylenový sáček) následován vzorkem ŘNV 2905 (výlisky řepky) stejně jako u obsahu uhlíku. Vzorky GO 0905 (odpad z menzy), LP 2408 (lněné pokrutiny) a KAV 0409 (kávová sedlina) jsou na hranici zvoleného kritéria orientační výhřevnosti černého uhlí. Nejmenší výhřevnost měl HTC uhlík vzorku K2 2808 (kal z čistírny odpadních vod). Je zřejmé, že hodnota výhřevnosti koresponduje s obsahem uhlíku v pevných produktech.

HTC uhlík připraven ze vzorku PE 2401 (ozonizovaný polyethylenový sáček) má velikost částic 40 – 100 μm. V části A obrázku č. 31 lze zpozorovat slabě vyvinutou pórovitost a ostrý tvar částic. V části B lze spatřit cizí částice světlé barvy kumulovány na uhlíkatých částicích.



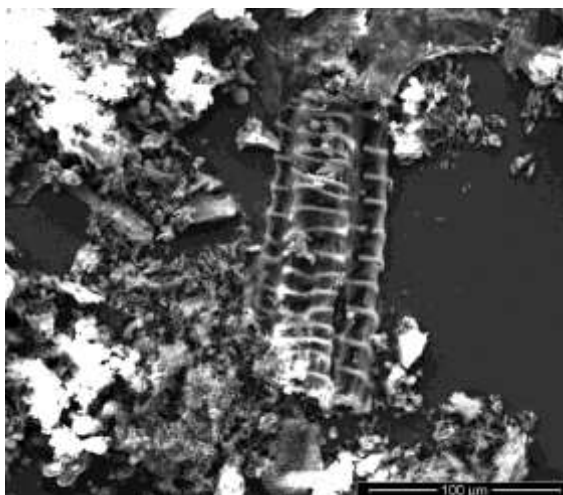
Obrázek č. 31 – Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku PE 2401 (A režim SE; B režim BSE).

Hydrotermální uhlík vzorku GO 0905 (odpad z menzy) má různou velikost částic (obrázek č. 32), jelikož se jednalo o směs gastronomického odpadu s různou strukturou (tuk, brambory, rýže, maso, těstoviny). Většina částic má silně vyvinutou pórovitost a jiné naopak žádnou. Bílé „kuličky“ v části B jsou vměstky jiného složení než zbytek uhlíkatého vzorku, které se do preparátu dostaly při manipulaci s ním nebo již při přípravě preparátu.



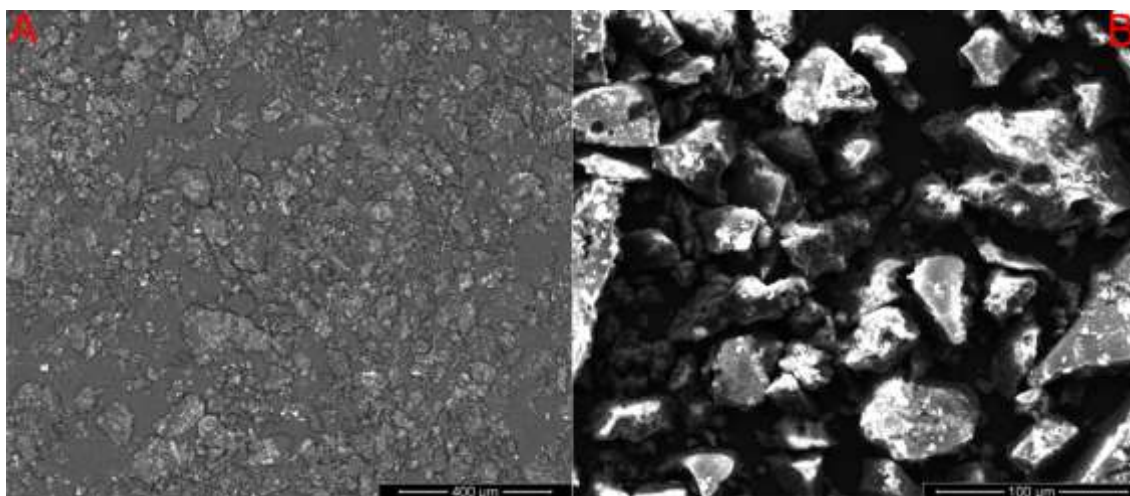
Obrázek č. 32 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku GO 0905 (A režim SE; B režim BSE).

V mikroskopickém preparátu HTC uhlíku vzorku odpadu z menzy byla nalezena zvláštní „žebříkovitá“ struktura (viz obrázek č. 33). Později bylo zjištěno, že se nejspíše jedná o zkarbonizované svalové vlákno. Byly nalezeny pouze mikroskopické obrazy lidské svalové tkáně, která je však vzhledově blízká vepřové. Z čehož bylo usouzeno, že se skutečně jedná o svalové vlákno [36], [37], [38], [39].



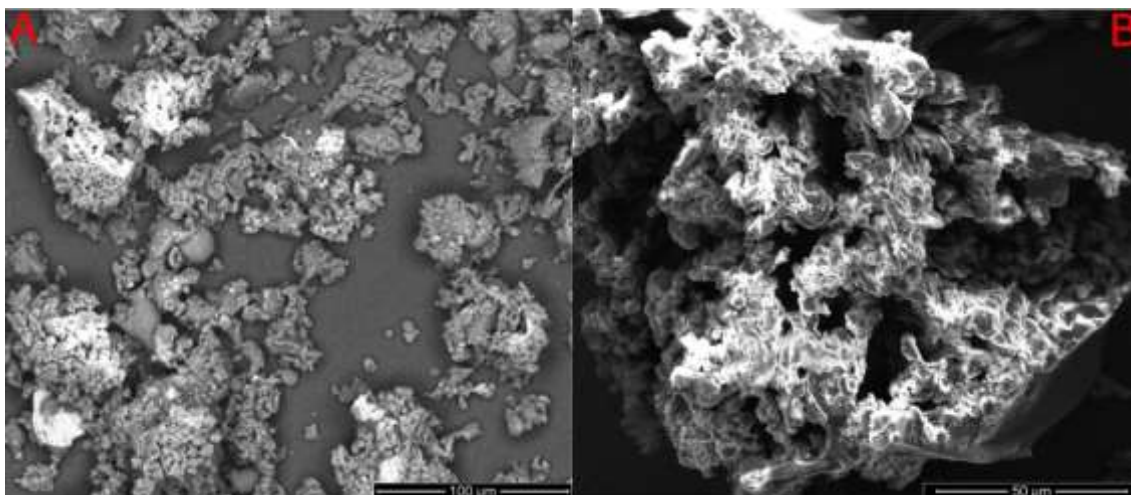
Obrázek č. 33 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku GO 0905; režim SE.

Velikost částic HTC uhlíku vzorku ŘNV 2905 (výlisky řepky) se pohybuje okolo 100 μm , jak lze vidět na obrázku č. 34; část A. Část B zachycuje ostrost hran částic a slabě vyvinutou pórovitost viditelnou například u větší částice v pravé části a menší částici v levé části.



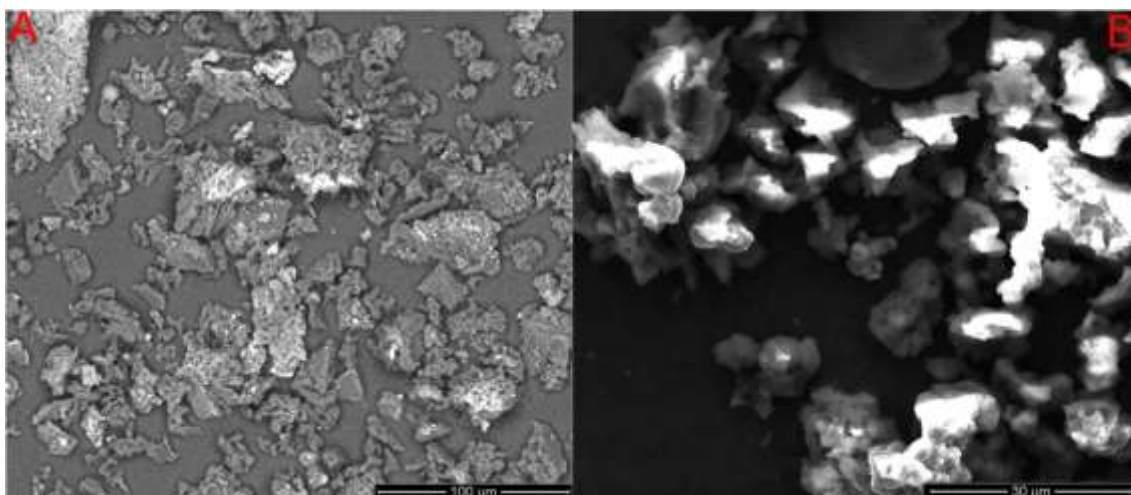
Obrázek č. 34 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku ŘNV 2905 (A režim BSE; B režim SE).

Částice HTC uhlíku vzorku VIOAL 2308 (drť pecek oliv) nabývají velikosti desítek až stovek μm (obrázek č. 35). Část B poukazuje na značně členitý povrch tohoto karbonizátu a pravděpodobně i velký měrný povrch.



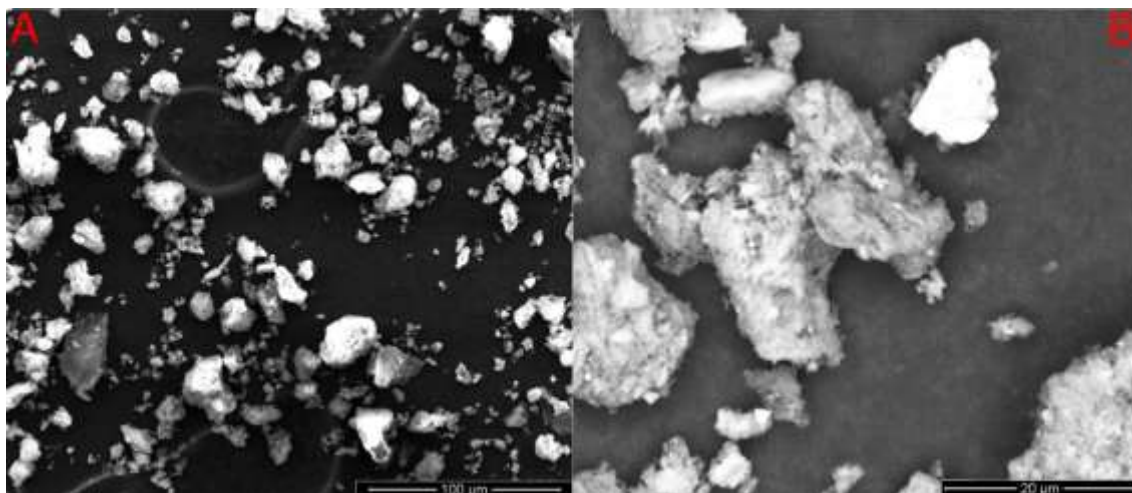
Obrázek č. 35 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku VIAOL 2308 (A režim BSE; B režim SE).

Velikost částic HTC uhlíku vzorku LP 2408 (lněné pokruty) se pohybuje v rozmezí desítek až stovek μm (obrázek č. 36) jako u předchozího vzorku (VIAOL 2308). Povrch částic se zdá být také dosti členitý, ačkoli ne do takové míry jako již výše zmíněný předchozí vzorek.



Obrázek č. 36 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku LP 2408 (A režim BSE; B režim SE).

Mikroskopický preparát vzorku K2 2808 (zahuštěný kal z ČOV) obsahuje částice velikosti 5 – 50 μm (obrázek č. 37). Při větším přiblížení se částice zdají být agregáty menších částic.



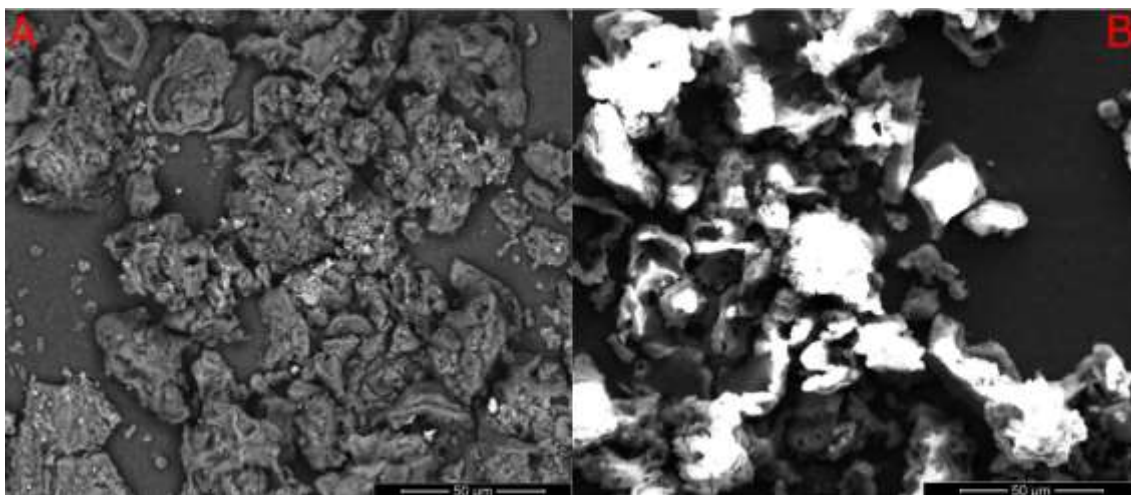
Obrázek č. 37 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku K2 2808 (A režim SE; B režim BSE).

Při mikroskopování vzorku kalu byla nalezena struktura připomínající „buben pračky“ (obrázek č. 38). Po emailové konzultaci s prof. Maria-Magdalena Titirici, o původu struktury, byl obdržen názor, že by se mohlo jednat o mikroorganismus. Přesněji se jedná o diatom. Diatomy jsou jednobuněčné mikroorganismy rostlinného původu s tvrdými skelety z oxidu křemičitého. Lze je nalézt ve sladké vodě i vlhké půdě [40], [41], [42].



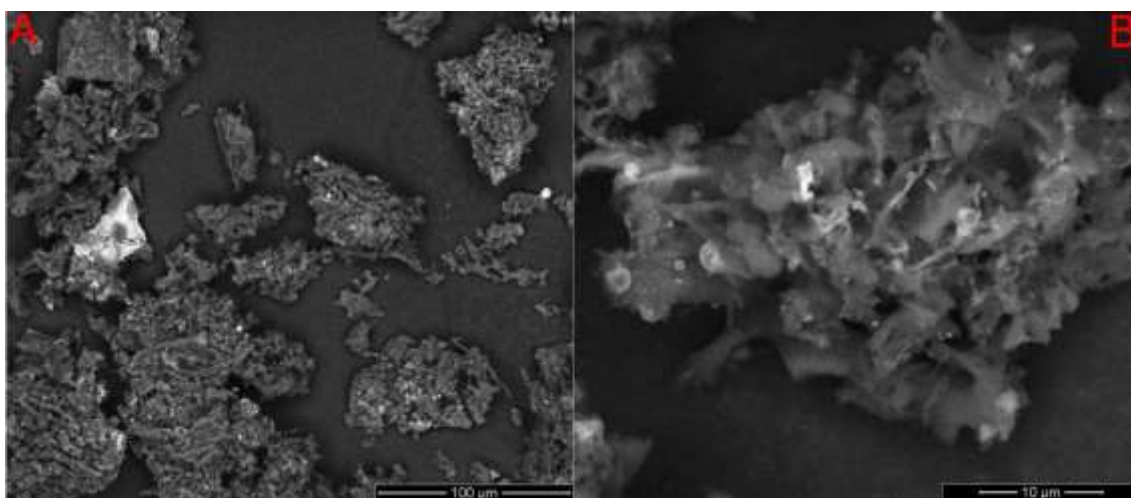
Obrázek č. 38 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku K2 2808; režim SE.

Struktura HTC uhlíku vzorku KAV 0409 (kávová sedlina) připomíná agregáty menších částic. Velikost těchto agregátů se pohybuje okolo 50 μm (obrázek č. 39). Na snímku z režimu SE je vidět, že některé struktury mají dutinky.

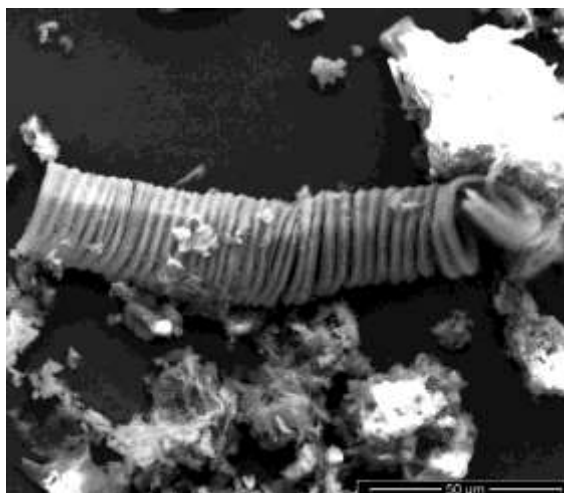


Obrázek č. 39 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku KAV 0409 (A režim BSE; B režim SE).

Částice HTC uhlíku vzorku OZV 1209 (směs ovoce a zeleniny) vykazují výraznou pórovitost a zřejmě i velký měrný povrch (obrázek č. 40). Velikost částic se pohybuje v rozmezí 30 – 100 µm. Při mikroskopování byla objevena struktura připomínající pružinu či cívku (obrázek č. 41). Bylo zjištěno, že se jedná o uhlíkatou mikro-cívku (carbon micro-coil), která se vytvořila při hydrotermální karbonizaci [43], [44].

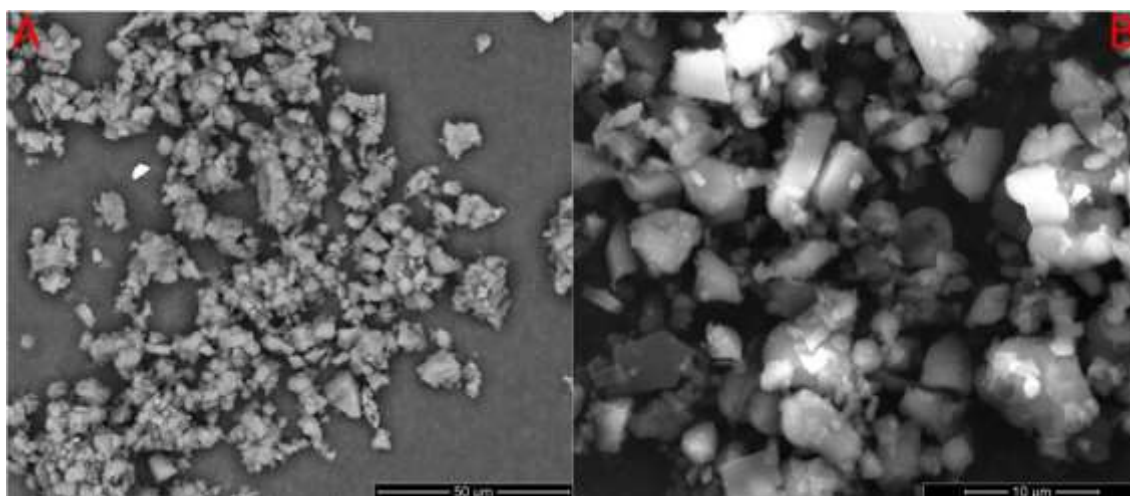


Obrázek č. 40 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku OZV 1209 (A i B režim BSE).



Obrázek č. 41 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku OZV 1209; režim SE.

Mikroskopický preparát karbonizátu vzorku CUN 1212/ tvoří velmi malé částice o velikosti menší než 10 μm (obrázek č. 42). Tyto malé částice pochází z hydrotermální karbonizace směsi cukru (sacharóza) a naftalenu. Mělo by se jednat o „diamond-like“ strukturu získanou rozdrčením připravené nanopěny [45].



Obrázek č. 42 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku CUN 1212/1; 2808 (A režim BSE; B režim SE).

6.2 *Hodnocení vlastností plynného produktu*

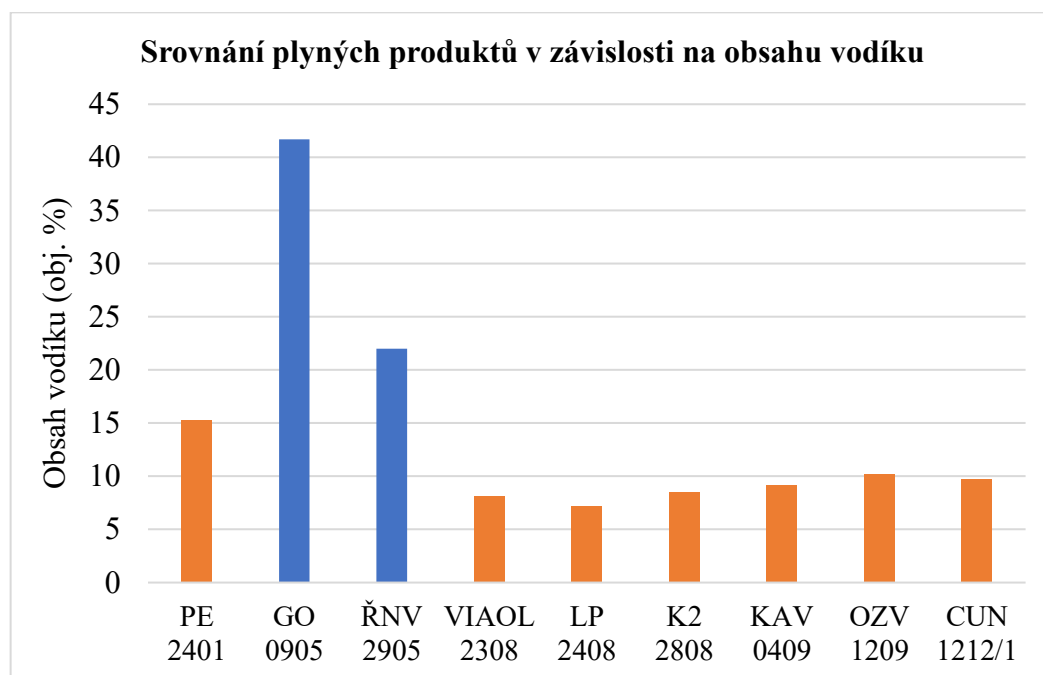
V následující tabulce (tabulka č. 3) lze nalézt složení plynných produktů daných vzorků a také zbytkový tlak. Konečným tlakem je myšlen tlak, který zůstal v reaktoru po jeho samovolném ochlazení. Tabulka č. 4 obsahuje procentuální zastoupení hořlavých a nehořlavých látek obsažených v plynném produktu.

Tabulka č. 3 – Přehled výsledků z plynové chromatografie plynného produktu.

Pracovní označení	Konečný tlak (bar)	Zkoumaný plyn (obj. %)							
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂	CO	CO ₂
PE 2401	1,9	0,05	0,04	0,17	0,20	0,18	15,25	3,10	46,00
GO 0905	6,5	0,29	0,02	0,03	0,04	0,02	41,70	1,35	48,90
ŘNV 2905	4,8	0,47	0,05	0,22	0,06	0,13	22,00	2,30	64,00
VIAOL 2308	2,2	0,06	0,02	0,01	0,01	-	8,14	0,98	50,80
LP 2408	3,6	0,11	0,02	0,02	0,01	0,01	7,20	0,90	59,60
K2 2808	2	0,13	0,04	0,01	0,04	0,01	8,50	1,10	60,60
KAV 0409	3,2	0,08	0,03	0,01	0,01	0,01	9,20	2,00	69,50
OZV 1209	4,7	0,05	0,01	0,01	0,02	0,01	10,20	3,19	70,08
CUN 1212/1	7,4	0,03	0,01	0,01	-	-	9,78	4,50	54,60

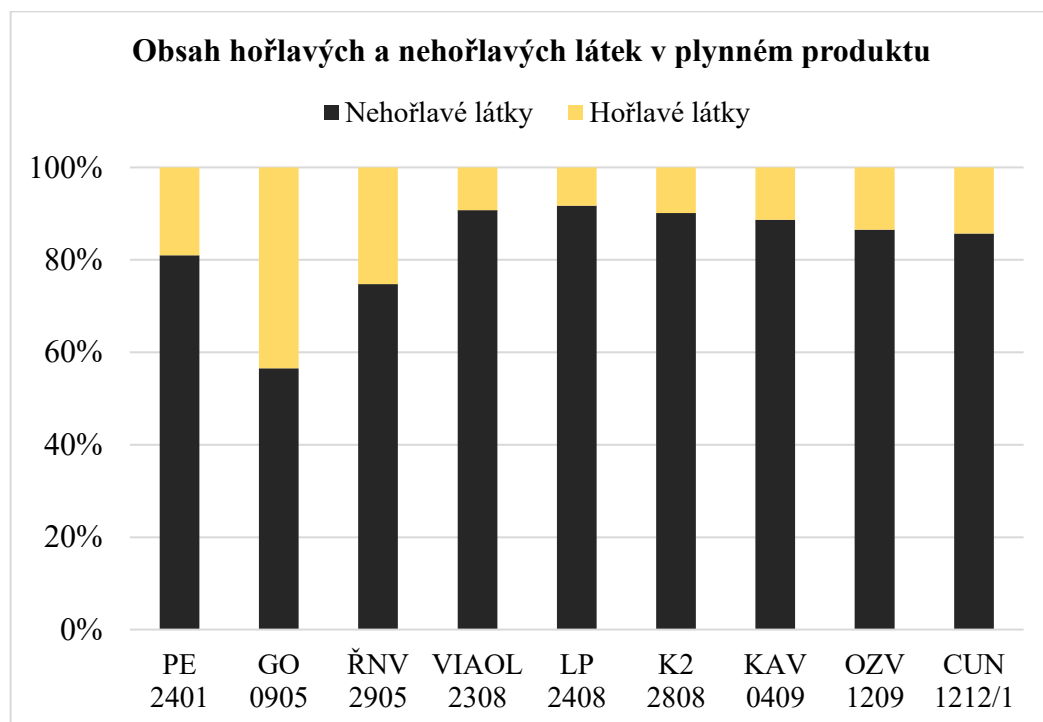
Tabulka č. 4 – Přehled objemu plynného produktu a procentuálního zastoupení hořlavých a nehořlavých látek v plynném produktu.

Pracovní označení	Objem plynného produktu (l)	Procentuální zastoupení látek (obj. %)	
		Nehořlavých	Hořlavých
PE 2401	1,26	81,01	18,99
GO 0905	4,17	56,55	43,45
ŘNV 2905	3,09	74,77	25,23
VIAOL 2308	1,4	90,78	9,22
LP 2408	2,33	91,73	8,27
K2 2808	1,27	90,17	9,83
KAV 0409	2,02	88,66	11,34
OZV 1209	2,98	86,51	13,49
CUN 1212/1	0,98	85,67	14,33



Graf č. 3 – Srovnání obsahu uhlíku v plyných produktech.

Modrou barvou jsou v grafu č. 3 zvýrazněné vzorky s nejvyšším obsahem vodíku v plyném produktu. Jsou to vzorky GO 0905 (odpad z menzy) a ŘNV 2905 (výlisky řepky). Oranžovou barvou jsou znázorněny vzorky, u kterých je obsah vodíku v plyném produktu menší než 20 objemových %.



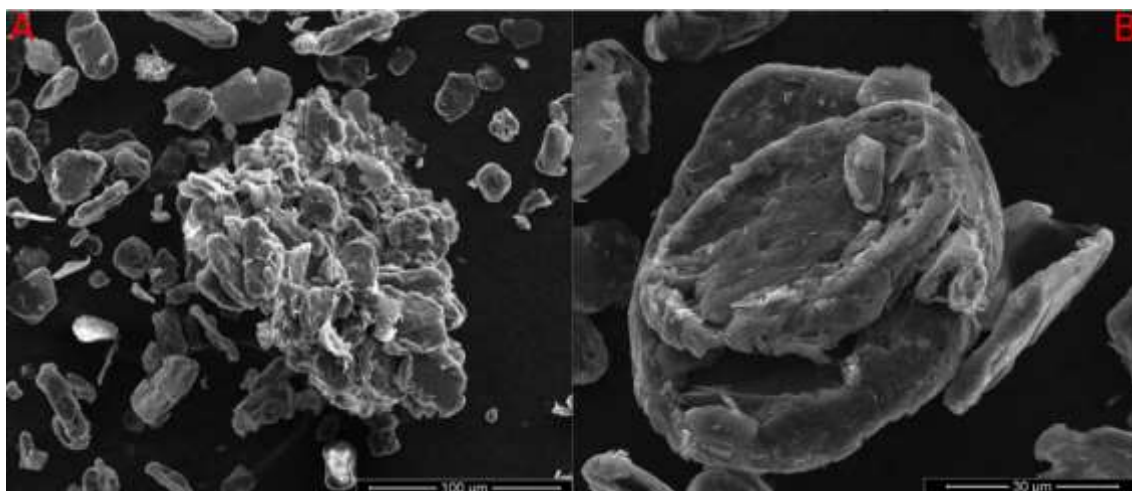
Graf č. 4 – Obsah hořlavých a nehořlavých látek v plyném produktu.

Nejvíce hořlavých látek obsahují vzorky GO 0905 (kal z čistírny odpadních vod) a ŘNV 2905 (výlisky řepky). Z grafu č. 3 a grafu č. 4 je zřejmá souvislost mezi obsahem vodíku a hořlavostí plynného produktu.

6.3 Hodnocení grafenu

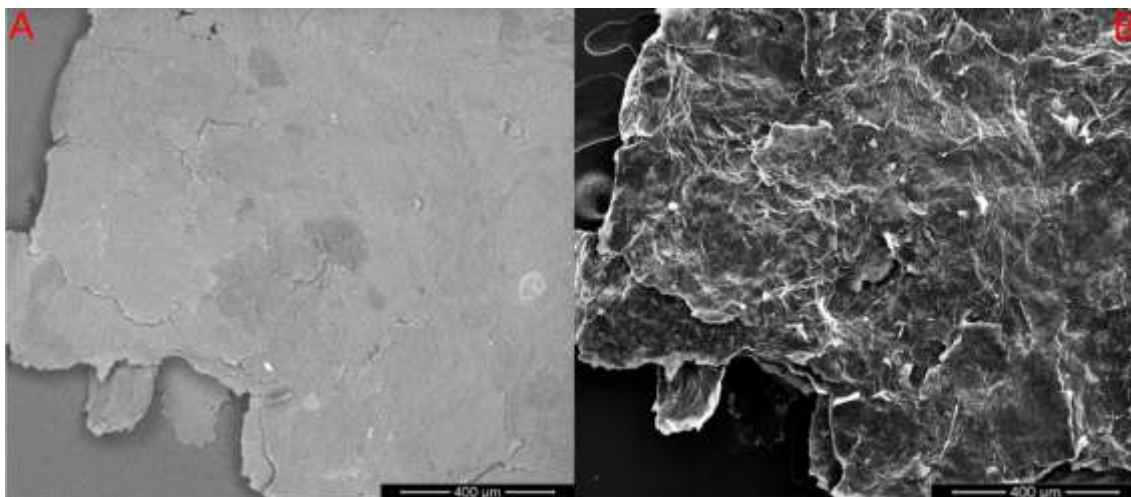
Připravené grafeny byly hodnoceny pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Quanta 450FEG. Mikroskopické preparáty byly připraveny stejným postupem jako tomu bylo u HTC uhlíků až na jeden preparát grafenu, který byl připraven jak naprášením, tak otiskem.

Vzorek grafenu připravený pomocí elektrochemické exfoliace byl mikroskopován dvakrát. První dvojice mikroskopických snímků (obrázek č. 43) se týká vzorku naneseného naprášením. Oba tyto snímky byly pořízeny při mikroskopování v režimu SE. Grafen se vyskytoval jak v podobě agregátů vícevrstvých vloček (část A), tak v podobě „dukátků“ (část B).



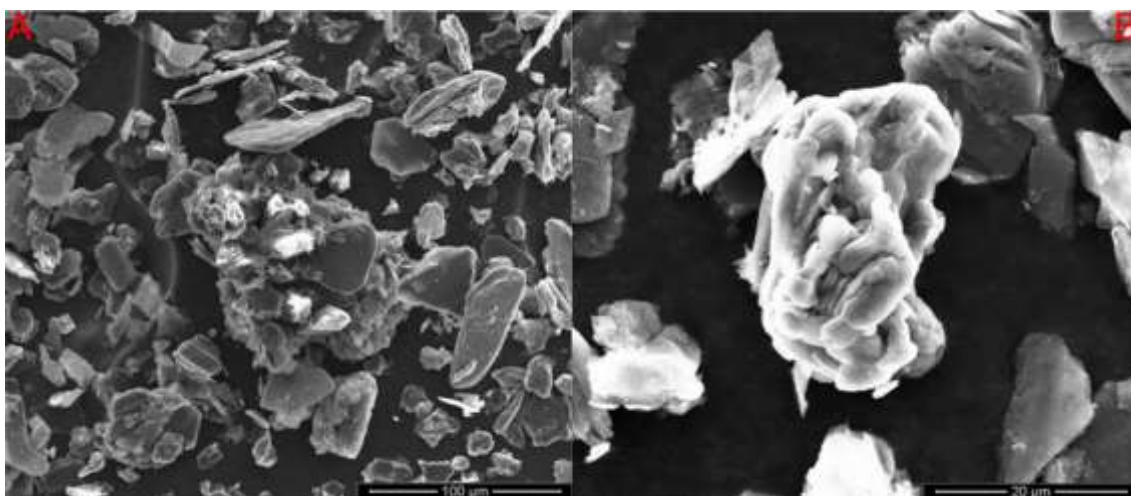
Obrázek č. 43 – Mikroskopické obrazy naprášeného vzorku grafenu připraveného elektrochemickou exfoliací.

Druhá dvojice snímků (obrázek č. 44) byla pořízena při mikroskopování stejného vzorku grafenu, jehož mikroskopický preparát byl připraven otiskem struktury na řádně připravený terčík. Snímek A byl pořízen při mikroskopování v režimu BSE a snímek B v režimu SE. Na mikroskopickém snímku lze vidět vícevrstvý plát grafenu.



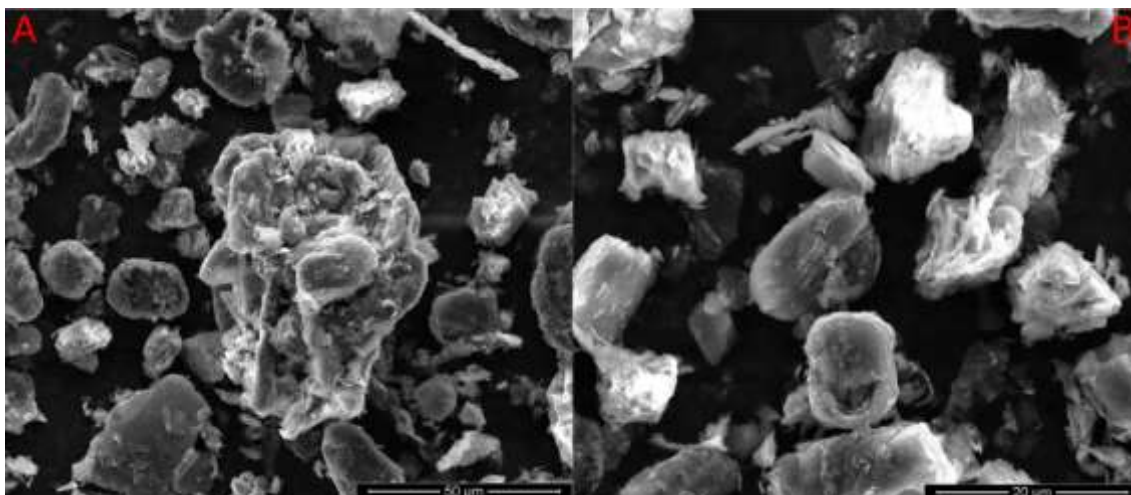
Obrázek č. 44 - Mikroskopické obrazy vzorku grafenu připraveného elektrochemickou exfoliací.

Mikroskopické snímky ozonizací připraveného grafenu (obrázek č. 45) byly pořízeny při mikroskopování v režimu SE. Část A, výše zmíněného obrázku, obsahuje různě velké grafenové vločky a agregáty těchto vloček. V části B je zachycena hlízovitá grafenová struktura (pravděpodobně oxid grafenu) [46].



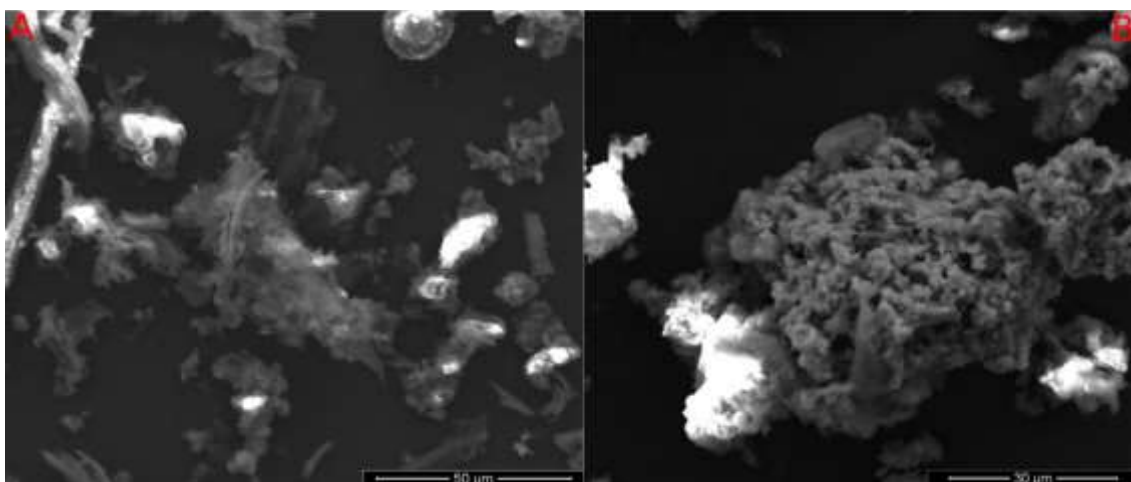
Obrázek č. 45 - Mikroskopické obrazy vzorku grafenu připraveného ozonizací.

Následující mikroskopické snímky grafenu připraveného drcením v mixéru za přítomnosti povrchově aktivních látek (obrázek č. 46) byly pořízeny při mikroskopování v režimu SE. Na snímcích jsou viditelné duté sférické a „zmačkané“ (crumpled) struktury grafenu [47].



Obrázek č. 46 - Mikroskopické obrazy vzorku grafenu připraveného drcením.

Následující snímky (obrázek č. 47) byly pořízeny při mikroskopování vzorku grafenu připraveného termickým rozkladem cukru v režimu SE. V části B se vyskytuje struktura velmi podobná redukovanému chemicky modifikovanému oxidu grafenu [48].



Obrázek č. 47 - Mikroskopické obrazy vzorku grafenu připraveného termickým rozkladem cukru.

7 Závěr

Předložená diplomová práce se zabývá charakterizací uhlíku vznikajícího procesem hydrotermální karbonizace a dále experimentálně připravenými grafeny, které byly vyrobeny zvolenými metodami. Dále je zde uveden přehled forem uhlíků, HTC uhlíků, jejich využití a možná příprava. Jedna z kapitol je věnovaná speciálně grafenu, jakožto uhlíku se zajímavými vlastnostmi, a jeho přípravě.

HTC uhlíky byly charakterizovány prostřednictvím elementárního, kalorimetrického a termogravimetrického stanovení. Na základě těchto stanovení výrazně vynikal vzorek PE 2401 (ozonizovaný polyethylenový sáček). HTC uhlík připravený z toho vzorku měl nejvyšší výhřevnost ($41,89 \text{ MJ.kg}^{-1}$), obsah uhlíku (80,41 hmot. %), nejnižší vlhkost (0,7 hmot. %), obsah síry (0,03 hmot. %) a dusíku (0,06 hmot. %). Tyto vlastnosti jsou důkazem možného využití odpadních plastů, podrobených hydrotermální karbonizaci, jako pevného paliva.

Uhlíky připravené hydrotermální karbonizací byly hodnoceny také na základě jejich optických vlastností pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Vzorky VIAOL 2308 (drť pecek oliv) a OZV 1209 (směs ovoce a zeleniny) měly nejvíce členitý povrch a vykazovaly viditelně rozsáhlou pórovitost. Je možné, že měli i značně velký měrný povrch. Pouze na základě optického hodnocení povrchu však nelze říci, zda by bylo možné tyto HTC uhlíky využít například jako sorbenty. Zbylé, méně opticky zajímavé vzorky HTC uhlíku, by bylo možné dodatečně dále aktivovat, a poté provést opětovně optickou analýzu či stanovení měrného povrchu.

Kondenzáty z HTC procesů nebyly analyzovány vzhledem ke skutečnosti, že rozborů těchto látek jsou značně analyticky náročné a vyžadují jak odborně školeného pracovníka, tak přístrojovou techniku.

Plynné produkty byly odebírány do plynové vzorkovnice a následně podrobeny plynové chromatografii. Vzorek s označením GO 0905 (odpad z menzy) vyprodukoval během HTC procesu nejvíce vodíku (41,7 obj. %) a zároveň měl nejvyšší procentuální zastoupení hořlavých látek v plynném produktu (43,45 obj. %). Množství vodíku se pohybovalo kolem 1,74 litru. Vodík by bylo možné izolovat a následně využít například v chemickém průmyslu jako redukční činidlo.

Grafeny byly připravovány elektrochemickou exfoliací, ozonizací, drcením a termickým rozkladem cukru. V mikroskopickém preparátu grafenu připraveného drcením byly nalezeny zajímavé sférické struktury. Literatura uvádí možné využití těchto struktur

grafenu v superkondenzátorech nebo mikrobiálních palivových článcích. Mikroskopický snímek grafenu připraveného termickým rozkladem cukru obsahoval strukturu (při porovnání s literaturou) připomínající redukovaný chemicky modifikovaný oxid grafenu. Tento typ grafenu, který byl připraven v laboratoři při řešení této diplomové práce, je využíván pro výrobu elektrod do superkondenzátorů.

SEZNAM LITERATURY

- [1] WHITE, Courtney. *The story of carbon*. The Carbon Pilgrim [online]. 2012 [cit. 2018-02-01]. Dostupné z: <http://jcourtneywhite.com/wp-content/uploads/2016/09/The_Story_of_Carbon.pdf>.
- [2] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-7080-568-4.
- [3] TYSON, Neil deGrasse. a Donald. GOLDSMITH. *Origins: fourteen billion years of cosmic evolution*. New York: W.W. Norton & Co., c2004. ISBN 978-0-393-05992-2.
- [4] REN, Zhifeng, Yucheng LAN a Yang WANG. *Aligned Carbon Nanotubes*[online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, 2012-9-6, s. 1-5 [cit. 2018-02-02]. NanoScience and Technology. DOI: 10.1007/978-3-642-30490-3_1. ISBN 978-3-642-30489-7. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-30490-3_1>.
- [5] WEISS, Zdeněk, Grażyna SIMHA-MARTYNKOVÁ a Ondřej ŠUSTAL. *Nanostruktura uhlikatých materiálů*. Ostrava: Repronis, 2005. Nanotechnologie a nanomateriály. ISBN 80-7329-083-9.
- [6] CHANG, L. L. Y. *Industrial mineralogy: materials, processes, and uses*. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, c2002. ISBN isbn0-13-917155-x.
- [7] ABDULLAEVA, Zhympargul. *Nano- and Biomaterials*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2017 [cit. 2018-02-05]. ISBN 9783527342709.
- [8] PENG, Qing, Jared CREAM, Liang HAN, Sheng LIU, Xiaodong WEN, Suvranu DE a Albert DEARDEN. *New materials graphyne, graphdiyne, graphone, and graphane: review of properties, synthesis, and application in nanotechnology*. Nanotechnology, Science and Applications [online]. , 1- [cit. 2018-02-05]. DOI: 10.2147/NSA.S40324. ISSN 1177-8903. Dostupné z: <<http://www.dovepress.com/new-materials-graphyne-graphdiyne-graphone-and-graphane-review-of-peer-reviewed-article-NSA>>.
- [9] IVANOVSKII, A. I. *Graphynes and graphdienes*. Progress in Solid State Chemistry [online]. 2013, (41), 1-19 [cit. 2018-02-05]. ISSN 0079-6786. Dostupné z: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079678612000404?via%3Dihub>>.
- [10] NAESS, Stine Nalum, Arnljot ELGSAETER, Geir HELGESEN a Kenneth D KNUDSEN. *Carbon nanocones: wall structure and morphology*. Science and Technology of Advanced Materials [online]. 2016, 10(6), 065002- [cit. 2018-02-02]. DOI: 10.1088/1468-

6996/10/6/065002. ISSN 1468-6996. Dostupné z:
<<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1088/1468-6996/10/6/065002>>.

- [11] GRÉGR, Jan. *Moderní pohled na formy a modifikace uhlíku* [online]. In: Technická Univerzita v Liberci, 2015, 11. 2. 2015 [cit. 2018-01-29]. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/267797711_Moderni_pohled_na_formy_a_modifikace_uhliku>.
- [12] MECKLENBURG, Matthias, Arnim SCHUCHARDT, Yogendra Kumar MISHRA, Sören KAPS, Rainer ADELUNG, Andriy LOTNYK, Lorenz KIENLE a Karl SCHULTE. *Aerographite: Ultra Lightweight, Flexible Nanowall, Carbon Microtube Material with Outstanding Mechanical Performance*. *Advanced Materials* [online]. 2012, 24(26), 3486-3490 [cit. 2018-02-06]. DOI: 10.1002/adma.201200491. ISSN 09359648. Dostupné z: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201200491>>.
- [13] MACIAS, Carlos, Gloria RASINES, Tomas GARCÍA, María ZAFRA, Pedro LAVELA, José TIRADO a Conchi ANIA. *Synthesis of Porous and Mechanically Compliant Carbon Aerogels Using Conductive and Structural Additives*. *Gels* [online]. 2016, 2(4), 4- [cit. 2018-02-06]. DOI: 10.3390/gels2010004. ISSN 2310-2861. Dostupné z: <<http://www.mdpi.com/2310-2861/2/1/4>>.
- [14] GORESY, A. E. a G. DONNAY. *A New Allotropic Form of Carbon from the Ries Crater*. *Science* [online]. 1968, 161(3839), 363-364 [cit. 2018-02-05]. DOI: 10.1126/science.161.3839.363. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.161.3839.363>>.
- [15] CHUGH, Randy a D.D.L CHUNG. *Flexible graphite as a heating element*. *Carbon* [online]. 2002, 40(13), 2285-2289 [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00141-0. ISSN 00086223. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622302001410>>.
- [16] LI, Haitao, Zhenhui KANG, Yang LIU a Shuit-Tong LEE. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2012, 22(46), 24230- [cit. 2018-02-22]. DOI: 10.1039/c2jm34690g. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c2jm34690g>>.
- [17] TITIRICI, Maria-Magdalena. *Sustainable carbon materials from hydrothermal processes*. Chichester, West Sussex, United Kingdom: Wiley, 2013. ISBN 978-1-119-97539-7.
- [18] RAMKE, H.-G.; BLÖHSE, D.; LEHMANN, H.-J.; FETTIG, J., 2009: *Hydrothermal Carbonization of Organic Waste* in: COSSU, R.; DIAZ, L. F.; STEGMANN, R. (EDTS.),

2009: Sardinia 2009: Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium, Sardinia, Italy, 05-09 October 2009, Proceedings, CISA Publisher.

- [19] BERGIUS, Friedrich. *Chemical reactions under high pressure*. Nobel Lectures, Chemistry 1922-1941, 1932, 244-276. Dostupné z: <https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1931/bergius-lecture.pdf>.
- [20] EDITED BY JOHN E. LESCH. *The German Chemical Industry in the Twentieth Century*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2000. ISBN 9401593779.
- [21] SEVILLA, M., W. GU, C. FALCO, M.M. TITIRICI, A.B. FUERTES a G. YUSHIN. *Hydrothermal synthesis of microalgae-derived microporous carbons for electrochemical capacitors*. Journal of Power Sources[online]. 2014, 267, 26-32 [cit. 2017-07-19]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.046. ISSN 03787753. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775314007290>>.
- [22] FAN, Yang, Pei-Fang LIU, Zi-Juan YANG, Tong-Wu JIANG, Kai-Li YAO, Ran HAN, Xin-Xin HUO a Yun-Yi XIONG. *Bi-functional porous carbon spheres derived from pectin as electrode material for supercapacitors and support material for Pt nanowires towards electrocatalytic methanol and ethanol oxidation*. Electrochimica Acta[online]. 2015, 163, 140-148 [cit. 2018-03-06]. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.02.157. ISSN 00134686. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468615004545>>.
- [23] ROMÁN, S., J.M. VALENTE NABAIS, B. LEDESMA, J.F. GONZÁLEZ, C. LAGINHAS a M.M. TITIRICI. *Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes*. Microporous and Mesoporous Materials [online]. 2013, 165, 127-133 [cit. 2017-07-26]. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.08.006. ISSN 13871811. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181112005045>>.
- [24] ZHANG, Zhi-bin, Xiao-hong CAO, Ping LIANG a Yun-hai LIU. *Adsorption of uranium from aqueous solution using biochar produced by hydrothermal carbonization*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry [online]. 2013, 295(2), 1201-1208 [cit. 2017-07-18]. DOI: 10.1007/s10967-012-2017-2. ISSN 0236-5731. Dostupné z: <<http://link.springer.com/10.1007/s10967-012-2017-2>>.
- [25] GEORGE, Carmen, Marcel WAGNER, Martin KÜCKE a Matthias C. RILLIG. *Divergent consequences of hydrochar in the plant–soil system: Arbuscular mycorrhiza, nodulation, plant growth and soil aggregation effects*. Applied Soil Ecology [online]. 2012, 59, 68-72

- [cit. 2017-07-17]. DOI: 10.1016/j.apsoil.2012.02.021. ISSN 09291393. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0929139312000534>>.
- [26] RATHER, Mushtaq Ahmad, N.S. KHAN a Rajat GUPTA. *Hydrothermal carbonization of macrophyte Potamogeton lucens for solid biofuel production*. Engineering Science and Technology, an International Journal [online]. 2017, 20(1), 168-174 [cit. 2017-07-19]. DOI: 10.1016/j.jestch.2016.08.015. ISSN 22150986. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2215098616303585>>.
- [27] KRANE, Nils. Preparation of graphene. Selected Topics in Physics: Physics of the Nanoscale. Berlin: Freie Univ., 2011. Dostupné z: <<https://pdfs.semanticscholar.org/f6cf/89b0574f133423b7bfbd1e8a907fa46f6dd.pdf>>.
- [28] BIANCO, Alberto, Hui-Ming CHENG, Toshiaki ENOKI, et al. *All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials*. Carbon [online]. 2013, 65, 1-6 [cit. 2018-03-10]. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.08.038. ISSN 00086223. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622313008002>>.
- [29] BHUYAN, Md. Sajibul Alam, Md. Nizam UDDIN, Md. Maksudul ISLAM, Ferdaushi Alam BIPASHA a Sayed Shafayat HOSSAIN. *Synthesis of graphene*. International Nano Letters [online]. 2016, 6(2), 65-83 [cit. 2018-03-17]. DOI: 10.1007/s40089-015-0176-1. ISSN 2008-9295. Dostupné z: <<http://link.springer.com/10.1007/s40089-015-0176-1>>.
- [30] PATON, Keith R., Eswaraiah VARRLA, Claudia BACKES, et al. *Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids*. Nature Materials [online]. 2014, 13(6), 624-630 [cit. 2018-03-17]. DOI: 10.1038/nmat3944. ISSN 1476-1122. Dostupné z: <<http://www.nature.com/articles/nmat3944>>.
- [31] LIU, Jilei, Chee Kok POH, Da ZHAN, et al. Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod. *Nano Energy* [online]. 2013, 2(3), 377-386 [cit. 2018-03-17]. DOI: 10.1016/j.nanoen.2012.11.003. ISSN 22112855. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285512002273>>.
- [32] CHOUCAIR, Mohammad, Pall THORDARSON a John A. STRIDE. *Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication*. Nature Nanotechnology [online]. 2009, 4(1), 30-33 [cit. 2018-03-17]. DOI: 10.1038/nnano.2008.365. ISSN 1748-3387. Dostupné z: <<http://www.nature.com/articles/nnano.2008.365>>.

- [33] ČSN 44 1377. *Tuhá paliva – Stanovení obsahu vody*. Praha : Český normalizační institut, 2004. 8 s.
- [34] ČSN ISO 562. *Černá uhlí a koks – Stanovení prchavé hořlaviny*. Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011. 16 s.
- [35] ČSN ISO 1171. *Tuhá paliva – Stanovení obsahu popela*. Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011. 12 s.
- [36] *Muscle fibres, SEM*. P155/0194. In: Science photo library [online]. [cit. 2018-04-08]. Dostupné z: <<http://www.sciencephoto.com/media/303155/view>>.
- [37] *Muscle fibres, SEM*. P154/0194. In: Science photo library [online]. [cit. 2018-04-08]. Dostupné z: <<http://www.sciencephoto.com/media/303154/view>>.
- [38] *Cardiac Muscle with Intercalated Discs, Human, (Magnification x250)*. In: Gettyimages [online]. [cit. 2018-04-08]. Dostupné z: <<https://www.gettyimages.co.uk/detail/photo/cardiac-muscle-with-intercalated-discs-high-res-stock-photography/139815030>>.
- [39] *Color enhanced scanning electron micrograph of human heart muscle picture*. In: Gettyimages [online]. [cit. 2018-04-08]. Dostupné z: <<https://media.gettyimages.com/photos/color-enhanced-scanning-electron-micrograph-of-human-heart-muscle-picture-id128580859>>.
- [40] SIMPSON, John T. *Superhydrophobic materials and coatings: a review*. Reports on Progress in Physics [online]. 78. 2015 [cit. 2018-04-08]. Dostupné z: <<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0034-4885/78/8/086501/pdf>>.
- [41] *SEM image of the week: Infusorial earth*. The Home of Midwood Science Research [online]. 2012 [cit. 2018-04-08]. Dostupné z: <<http://midwoodscience.org/?p=1471>>.
- [42] *Body Plans: Beginnings of the Eukaryotic Phyla*. In: Celebration of Psalm Nineteen [online]. 2011 [cit. 2018-04-08]. Dostupné z: <<http://www.19thpsalm.org/Ch09/BodyPlans.html>>.
- [43] Lizhao Liu and Jijun Zhao. *Toroidal and Coiled Carbon Nanotubes, Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*. Dr. Satoru Suzuki (Ed.), InTech, (2013). DOI: 10.5772/51125. Available from:

<<https://mts.intechopen.com/books/syntheses-and-applications-of-carbon-nanotubes-and-their-composites/toroidal-and-coiled-carbon-nanotubes>>.

- [44] *CMC in double-spiral structure*. In: Microphase co., lpd [online]. [cit. 2018-04-08]. Dostupné z: <http://www.microphase.jp/e/e_data0202.html>.
- [45] FRESE, Natalie, Shelby TAYLOR MITCHELL, Amanda BOWERS, Armin GÖLZHÄUSER a Klaus SATTLER. *Diamond-Like Carbon Nanofoam from Low-Temperature Hydrothermal Carbonization of a Sucrose/Naphthalene Precursor Solution*. C [online]. 2017, 3(4), 23- [cit. 2018-04-08]. DOI: 10.3390/c3030023. ISSN 2311-5629. Dostupné z: <<http://www.mdpi.com/2311-5629/3/3/23>>.
- [46] PELEG, Roni. *Grapheneall starts selling low-cost GO and rGO*. In: Graphene-info [online]. 2016 [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: <<https://www.graphene-info.com/grapheneall-starts-selling-low-cost-go-and-rgo>>.
- [47] NAZARIAN-SAMANI, Masoud, Hyun-Kyung KIM, Sang-Hoon PARK, et al. *Three-dimensional graphene-based spheres and crumpled balls: micro- and nano-structures, synthesis strategies, properties and applications*. RSC Advances [online]. 2016, 6(56), 50941-50967 [cit. 2018-04-14]. DOI: 10.1039/C6RA07485E. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA07485E>>.
- [48] RAJAGOPALAN, Balasubramaniyan a Jin CHUNG. *Reduced chemically modified graphene oxide for supercapacitor electrode*. Nanoscale Research Letters [online]. 2014, 9(1), 535- [cit. 2018-04-14]. DOI: 10.1186/1556-276X-9-535. ISSN 1556-276X. Dostupné z: <<http://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/1556-276X-9-535>>.

SEZNAM TABULEK

Tabulka č. 1 – Přehled vzorků, procesních podmínek a vsádek.....	43
Tabulka č. 2 – Tabulka hodnot z analýzy pevného produktu.....	51
Tabulka č. 3 – Přehled výsledků z plynové chromatografie plynného produktu.	60
Tabulka č. 4 – Přehled objemu plynného produktu a procentuálního zastoupení hořlavých a nehořlavých látek v plynném produktu.	60

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek č. 1 – Uspořádání uhlíkových atomů ve struktuře grafitu [5].	14
Obrázek č. 2 – Uspořádání uhlíkových atomů ve struktuře diamantu [5].	15
Obrázek č. 3 – Struktura grafenu [9].	16
Obrázek č. 4 – Struktura graphynu [9].	16
Obrázek č. 5 – Struktura graphdiynu [9].	17
Obrázek č. 6 – Tvary ikosaedrických fulerenů s vysokým počtem atomů uhlíků [5].	17
Obrázek č. 7 – Model struktury fulleritu C ₆₀ [5].	18
Obrázek č. 8 – Uspořádání uhlíkových atomů ve struktuře nanotrubičky [5].	19
Obrázek č. 9 – Sktruktura nanorohu [11].	19
Obrázek č. 10 – Snímek uhlíkatého vlákna pořízen skenovacím elektronovým mikroskopem [5].	20
Obrázek č. 11 – Snímek uhlíkové nanopěny pořízen skenovacím elektronovým mikroskopem [2].	21
Obrázek č. 12 – Snímek uhlíkatého aerogelu pořízen skenovacím elektronovým mikroskopem [13].	22
Obrázek č. 13 – Folie z pružného grafitu [11].	22
Obrázek č. 14 – Snímek shluku agregátů sazí pořízen transmisním elektronovým mikroskopem [5].	24
Obrázek č. 15 – Lesklý uhlík [11].	25
Obrázek č. 16 – Snímek nanoteček pořízený transmisním elektronovým mikroskopem [16].	26
Obrázek č. 17 – Schéma hydrotermální jednotky.	41
Obrázek č. 18 – Reaktor využívaný k HTC procesu a regulační a měřicí jednotka.	42
Obrázek č. 19 – Zahuštěný kal z čistírny odpadních vod.	43
Obrázek č. 20 – Vysušený a namletý vzorek K2 2808.	44
Obrázek č. 21 – Elementární analyzátor firmy Elementar.	45
Obrázek č. 22 – Muflová laboratorní pec.	45

Obrázek č. 23 – Kalorimetr IKA C6000.....	46
Obrázek č. 24 – Skenovací elektronový mikroskop Quanta 450FEG.....	47
Obrázek č. 25 – Naprášený vzorek připravený k mikroskopování.....	47
Obrázek č. 26 – Plynový chromatograf HP 5890 Series II.	48
Obrázek č. 27 – Schéma elektrochemické exfoliace	49
Obrázek č. 28 – Laboratorní promývačka (probublávačka).....	49
Obrázek č. 29 – Útvar vzniklý termickým rozkladem cukru v přítomnosti jedlé sody.....	50
Obrázek č. 30 – Foto vzniklého pevného produktu ze vzorku CUN 1212/1.....	52
Obrázek č. 31 – Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku PE 2401 (A režim SE; B režim BSE).....	54
Obrázek č. 32 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku GO 0905 (A režim SE; B režim BSE).....	54
Obrázek č. 33 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku GO 0905; režim SE.	55
Obrázek č. 34 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku ŘNV 2905 (A režim BSE; B režim SE).....	55
Obrázek č. 35 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku VIAOL 2308 (A režim BSE; B režim SE).	56
Obrázek č. 36 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku LP 2408 (A režim BSE; B režim SE).	56
Obrázek č. 37 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku K2 2808 (A režim SE; B režim BSE).....	57
Obrázek č. 38 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku K2 2808; režim SE.	57
Obrázek č. 39 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku KAV 0409 (A režim BSE; B režim SE).....	58
Obrázek č. 40 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku OZV 1209 (A i B režim BSE).....	58
Obrázek č. 41 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku OZV 1209; režim SE.....	59

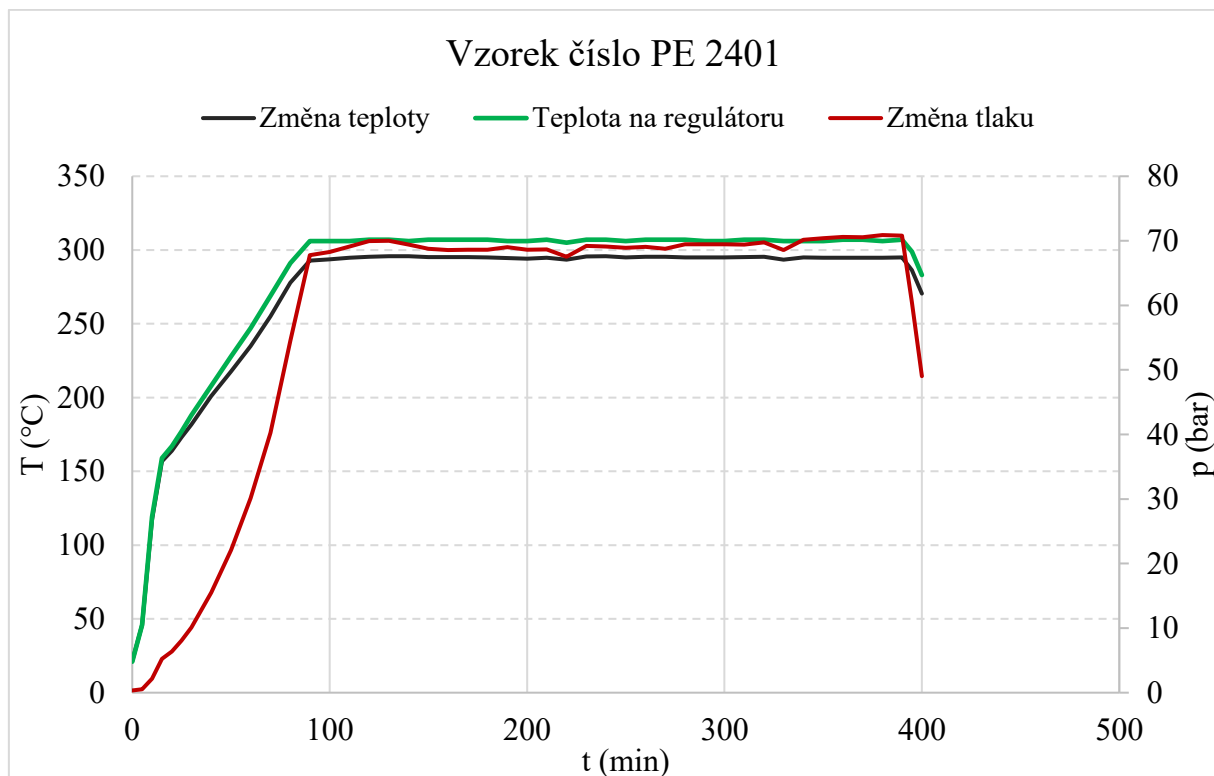
Obrázek č. 42 - Mikroskopický (SEM) obraz HTC uhlíku vzorku CUN 1212/1; 2808 (A režim BSE; B režim SE).	59
Obrázek č. 43 – Mikroskopické obrazy naprášeného vzorku grafenu připraveného elektrochemickou exfoliací.....	62
Obrázek č. 44 - Mikroskopické obrazy vzorku grafenu připraveného elektrochemickou exfoliací.	63
Obrázek č. 45 - Mikroskopické obrazy vzorku grafenu připraveného ozonizací.....	63
Obrázek č. 46 - Mikroskopické obrazy vzorku grafenu připraveného drcením.	64
Obrázek č. 47 - Mikroskopické obrazy vzorku grafenu připraveného termickým rozkladem cukru.	64

SEZNAM GRAFŮ

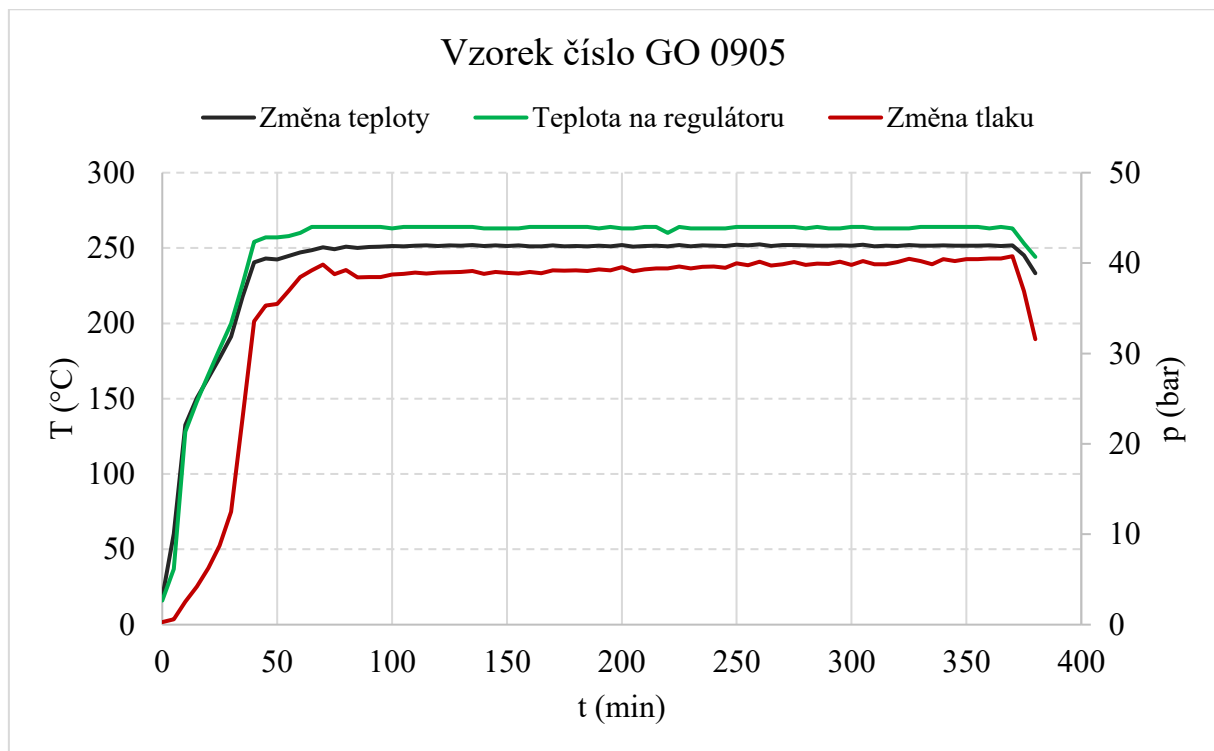
Graf č. 1 – Srovnání pevných produktů na základě obsahu uhlíku.	52
Graf č. 2 – Srovnání výhřevnosti černého uhlí s výhřevnostmi pevných produktů.	53
Graf č. 3 – Srovnání obsahu uhlíku v plynných produktech.	61
Graf č. 4 – Obsah hořlavých a nehořlavých látek v plynném produktu.	61

PŘÍLOHY

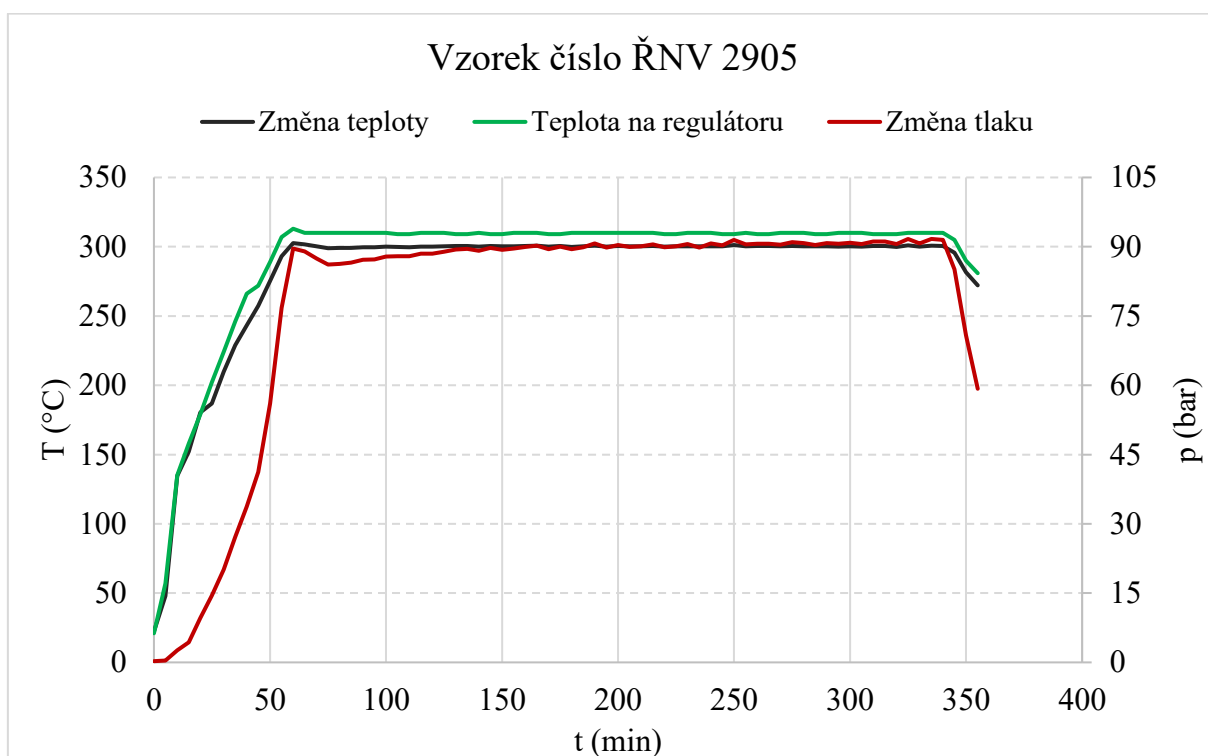
Příloha č. 1 - Změna teploty a tlaku při HTC procesu u vzorku PE sáčku.



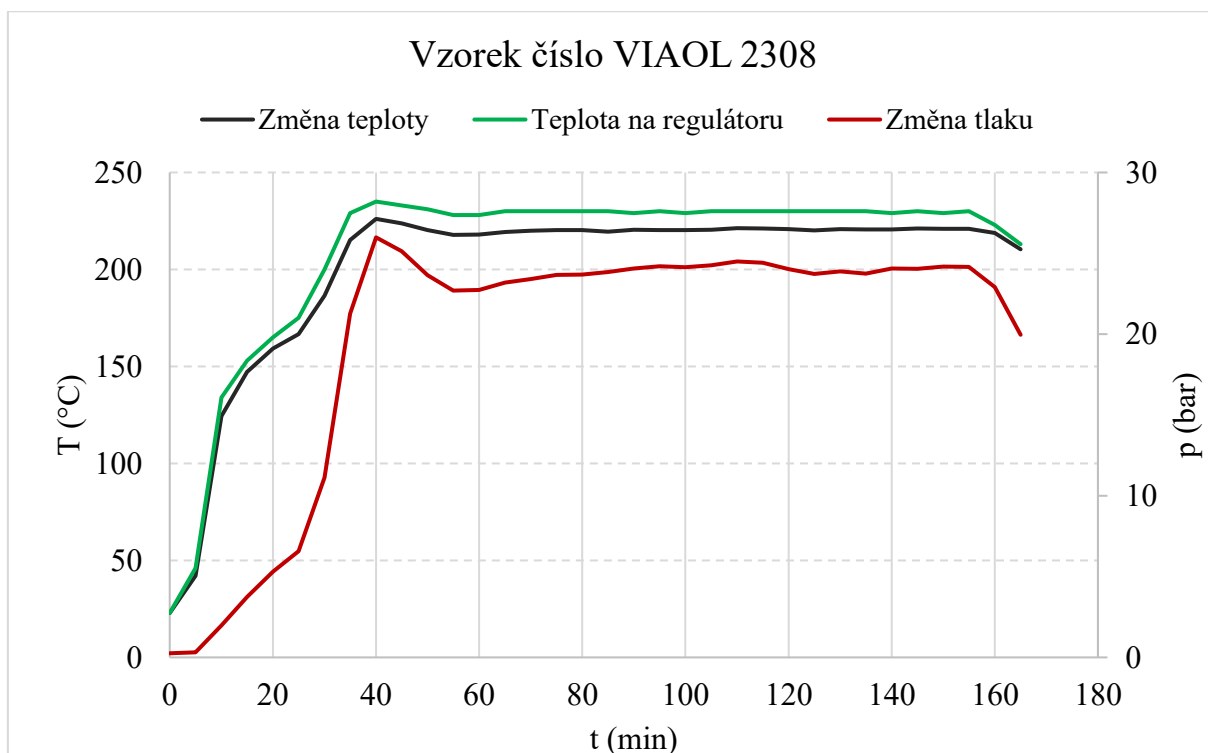
Příloha č. 2 - Změna teploty a tlaku při HTC procesu u vzorku odpadu z menzy.



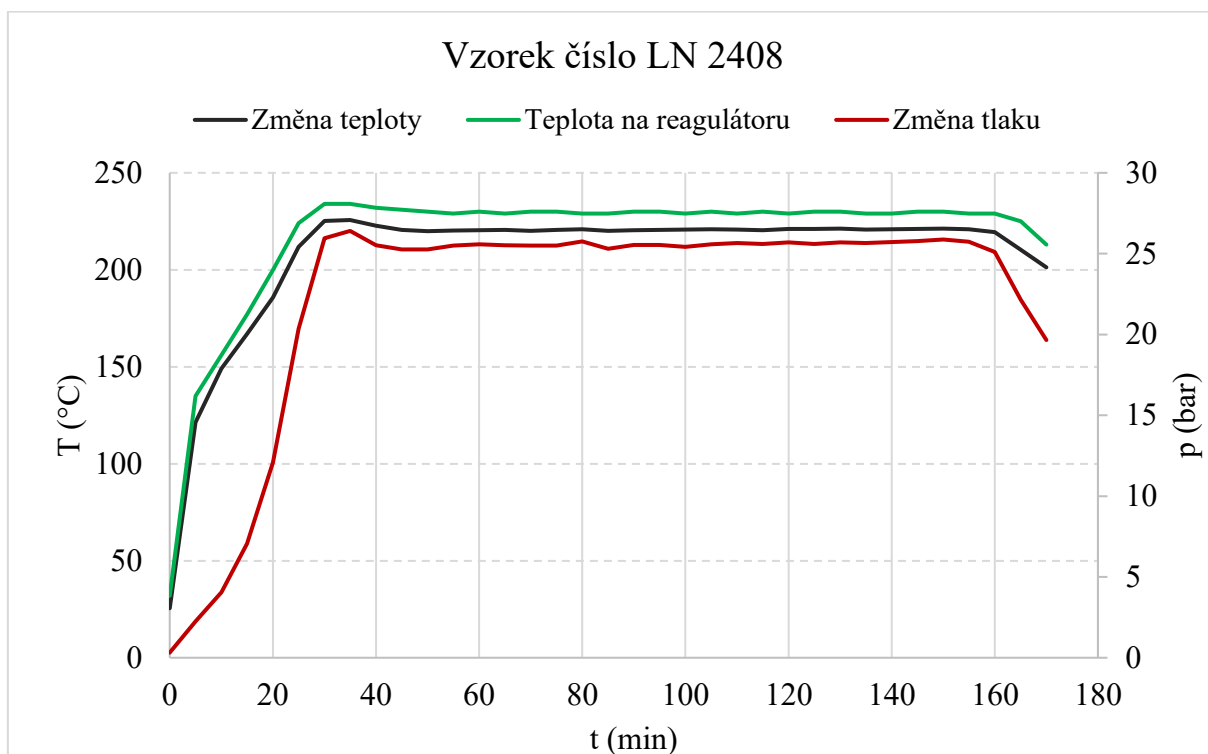
Příloha č. 3 - Změna teploty a tlaku při HTC procesu u vzorku řepkových výlisků.



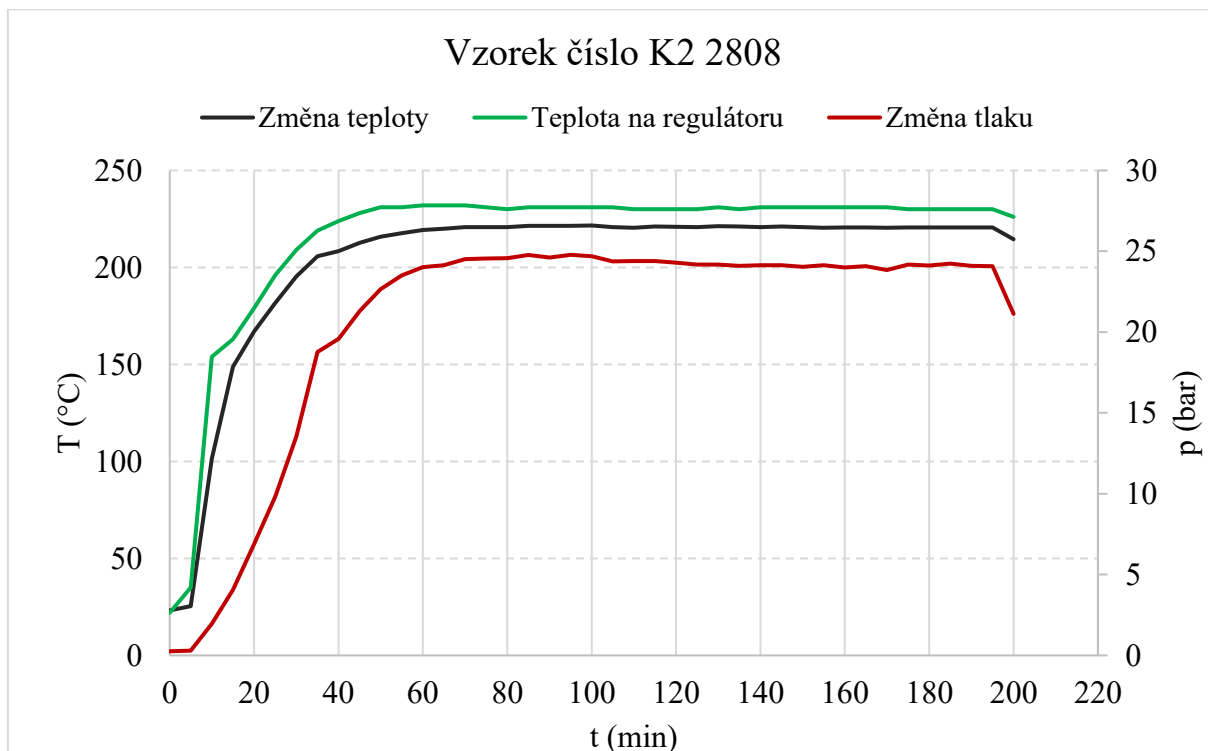
Příloha č. 4 - Změna teploty a tlaku při HTC procesu u vzorku drti z olivových pecek.



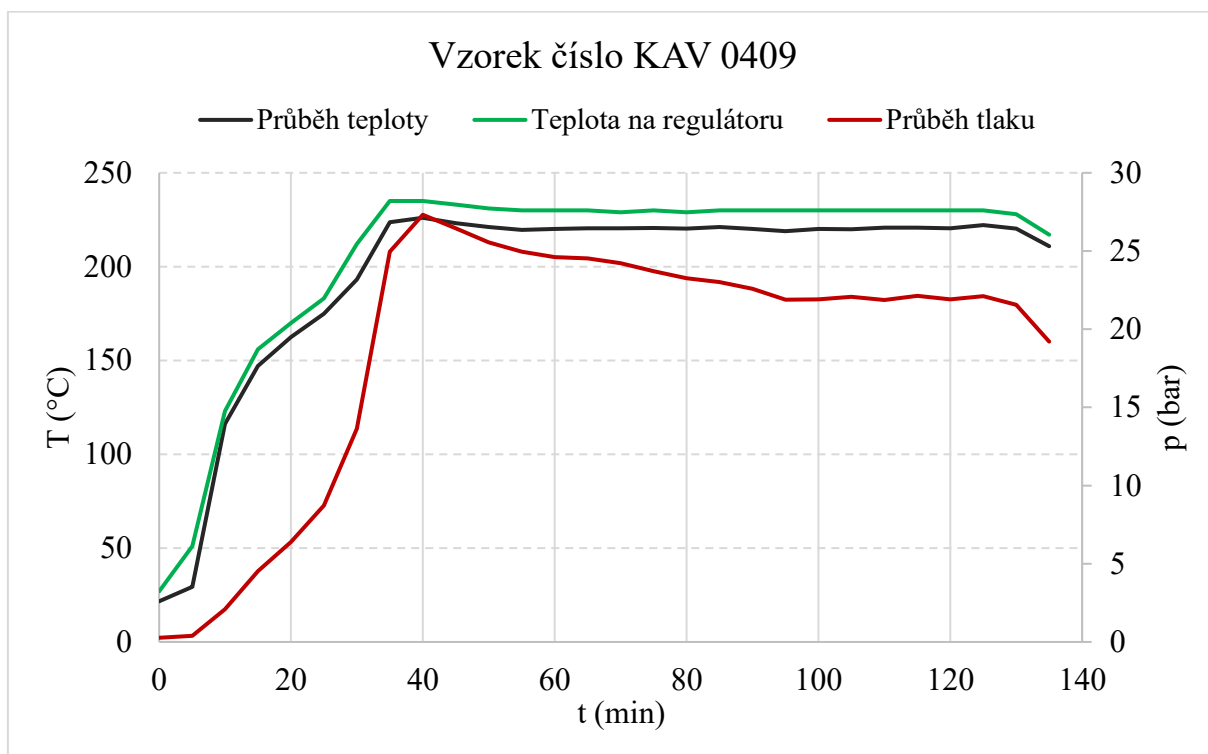
Příloha č. 5 - Změna tlaku a teploty při HTC procesu u vzorku lněných pokrutin.



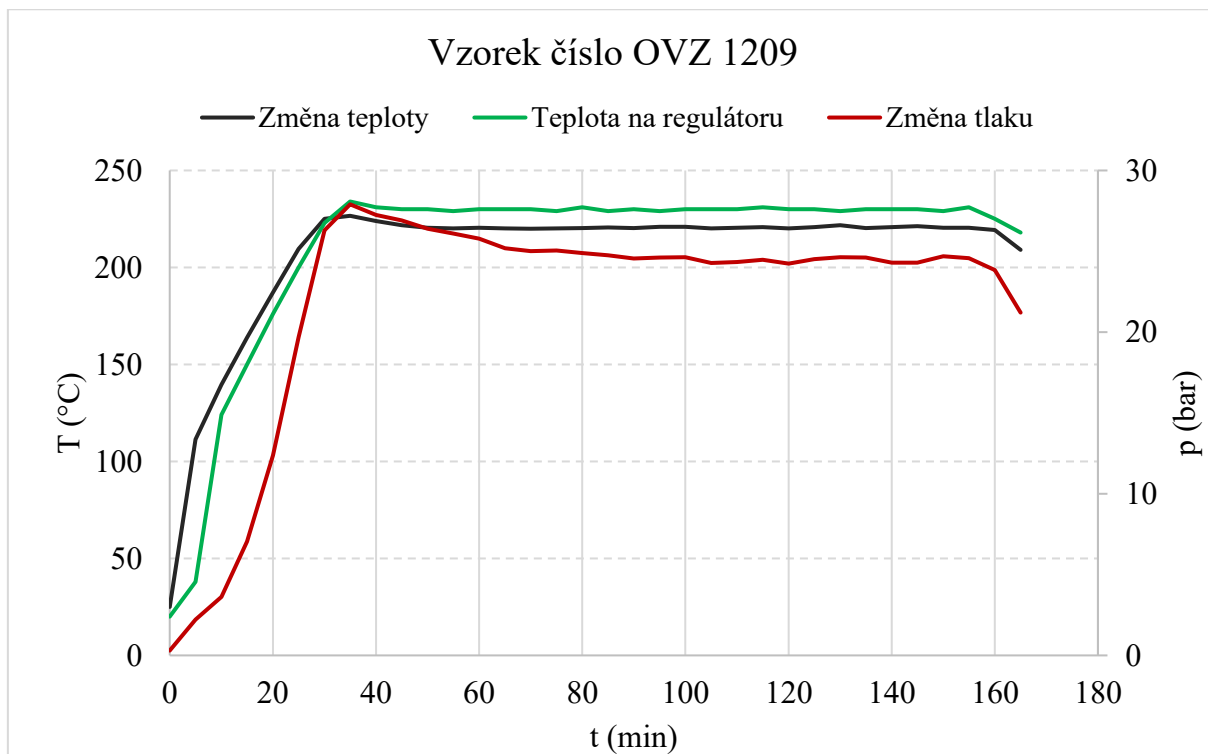
Příloha č. 6 - Změna teploty a tlaku při HTC procesu u vzorku zahuštěného kalu z ČOV.



Příloha č. 7 - Změna teploty a tlaku při HTC procesu u vzorku kávové sedliny.



Příloha č. 8 - Změna teploty a tlaku při HTC procesu u vzorku směsi ovoce a zeleniny.



Příloha č. 9 - Změna teploty a tlaku při HTC procesu u vzorku cukru s naftalenem.

